ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE
STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG
VON

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

BAND 132
MIT 127 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1928
PRINTED IN GERMANY

B. Lange
8
B. Lange
im
A. Predu
fes
bi
E. Abel u
II.
A. Thiel
me
be
sp
Mark Ra
py
im
Eckhart
un
H. G. Gr
Ba
W. Guer
dc
Hans Ha
un
Wo. Ost
Ko
Ivan Ko
Müller-
de
H. Geige
Fe
Alexand
Eingegan
Sibylle T
(E
M. Centr
dr
E. Abel,
sä
Ivar Oft
N
E. Ange
I.

Inhalt von Band 132.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im Februar 1928.

Seite

B. Lange, Über den Polarisationszustand des Tyndallichtes von Kolloiden. (Mit 8 Figuren im Text) 1

B. Lange, Depolarisation und Lichtabsorption kolloider Goldlösungen. (Mit 7 Figuren im Text) 27

A. Predwoditelew und *A. Witt*, Zur Kinetik chemischer Reaktionen zwischen einer festen und einer gasförmigen Komponente, die zur Bildung komplexer Verbindungen führen. (Mit 4 Figuren im Text) 47

E. Abel und *H. Schmid*, Kinetik der salpetrigen Säure. I. Einleitung und Übersicht. II. Orientierende Versuche. (Mit 6 Figuren im Text) 55

A. Thiel und *J. Eckell*, Über Korrosionserscheinungen. 12. Mitteilung: Über den vermeintlichen Widerspruch zwischen der „katalytischen" Wirkung des Silbers bei der Auflösung des Zinks in Säuren und seiner Stellung in der Überspannungsreihe 78

Mark Rabinowitsch, Konduktometrische und kryoskopische Studie an Dimethylpyronaten der Essigsäure und der Chloressigsäure in Benzol. (Mit 3 Figuren im Text) 83

Eckhart Vogt, Zur Frage der Farbe und der Farbgleichgewichte des Phenolphthaleins und seiner Derivate. (Mit 4 Figuren im Text) 101

H. G. Grimm und *G. Wagner*, Neuartige Mischkristalle. II. Mischkristallbildung von $BaSO_4$ und $KMnO_4$. (Mit 2 Figuren im Text) 131

W. Guertler und *L. Anastasiadis*, Zur Frage eines allotropen Umwandlungspunktes des Aluminiums. (Mit 4 Figuren im Text) 149

Bücherschau.

Hans Handovsky, Leitfaden der Kolloidchemie für Biologen und Mediziner. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage 157

Wo. Ostwald, Brownsche Bewegung und nichtflüssige disperse Systeme. Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift, Bd. XLII, Heft 3 157

Ivan Koppel, Der Bau der Atome und das Periodische System 158

Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik. 11. Auflage. Zweiter Band. Erste Hälfte. Lehre von der strahlenden Energie (Optik) 158

H. Geiger und K. Scheel, Handbuch der Physik. Band XV: Magnetismus, Elektromagnetisches Feld 158

Alexander Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse 159

Eingegangene Bücher 160

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im Februar 1928.

Sibylle Tolksdorf, Untersuchungen der ultraroten Eigenschwingungen binärer Oxyde (BeO, MgO, CaO, ZnO). (Mit 6 Figuren im Text) 161

M. Centnerszwer und *J. Krustinsons*, Einfluß der Korngröße auf den Dissoziationsdruck fester Stoffe. II. Bleikarbonat. (Mit 1 Figur im Text) 185

E. Abel, O. Redlich und *B. v. Lengyel*, Die Aktivitätskoeffizienten wässeriger Salpetersäure. (Mit 6 Figuren im Text) 189

Ivar Oftedal, Röntgenographische Untersuchungen von Manganarsenid, Eisentellurid, Nickelstannid und Platinstannid 208

E. Angelescu und *D. Dumitrescu*†, Über Löslichkeit in Lösungsmittelgemischen. I. Löslichkeit von Pikrinsäure. (Mit 3 Figuren im Text) 217

Seite

K. F. Bonhoeffer und *L. Farkas*, Der Reaktionsmechanismus des photochemischen Jodwasserstoffzerfalls. (Mit 7 Figuren im Text) 235
Heinrich Goldschmidt, *Erling Marum* und *Leif Thomas*, Leitfähigkeit und katalytische Wirkung von Trinitro-*m*-kresol in äthylalkoholischer Lösung . . . 257
Carl Wagner, Über die Beeinflussung der Mischbarkeit binärer flüssiger Systeme durch Zusatz eines dritten Stoffes. (Mit 1 Figur im Text) 273
H. Zocher und *K. Coper*, Über die Erzeugung der Anisotropie von Oberflächen. (Mit 1 Figur im Text) 295
H. Zocher und *K. Coper*, Über die durch den Weigerteffekt in Photochlorid erzeugte Anisotropie. (Mit 7 Figuren im Text) 303
H. Zocher und *K. Coper*, Über die Erzeugung optischer Aktivität durch zirkulares Licht. (Mit 2 Figuren im Text) 313

Bücherschau.

Arnold Eucken und Rudolf Suhrmann, Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben . . 320

Heft 5 und 6.

Ausgegeben im März 1928.

F. Goldmann und *M. Polanyi*, Adsorption von Dämpfen an Kohle und die Wärmeausdehnung der Benetzungsschicht. (Mit 10 Figuren im Text) 321
M. Polanyi und *K. Welke*, Adsorption, Adsorptionswärme und Bindungscharakter von Schwefeldioxyd an Kohle bei geringen Belegungen. (Mit 11 Figuren im Text) 371
W. Heyne und *M. Polanyi*, Adsorption aus Lösungen. (Adsorbens: Kohle, Adsorptive: beschränkt lösliche Körper.) (Mit 18 Figuren im Text) 384
H. Hellmann und *H. Zahn*, Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen. Erwiderung auf den gleichnamigen Artikel von *P. Walden*, *H. Ulich* und *O. Werner* 399
H. v. Halban und *J. Eisenbrand*, Zur Kenntnis des Zustandes starker Elektrolyte in konzentrierter Lösung. I. Nitrate. (Mit 10 Figuren im Text) 401
H. v. Halban und *J. Eisenbrand*, Zur Kenntnis des Zustandes starker Elektrolyte in konzentrierter Lösung. II. Die Salpetersäure. (Mit 6 Figuren im Text.) 433
Franz Simon, Die Bindung der Gase an Chabasit. (Vorläufige Mitteilung.) . . . 456
G. Kornfeld, Bemerkungen zur Abhandlung „Zur Photochemie des Chlors“ von *F. Weigert* und *M. Nicolai* 460

Bücherschau.

Louis de Broglie, Untersuchungen zur Quantentheorie. Übersetzt von Dr. Walther Becker 462
W. E. Hughes, Modernes elektrolytisches Überziehen. Übersetzt von M. Keinert. VI + 229 Seiten 462
R. Zsigmondy, Kolloidchemie. 5. Auflage, Band II. X + 256 Seiten 463
Joseph Fischer, Die Zerstäubungserscheinungen bei Metallen. Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Band 19, Heft 1. 70 Seiten mit 14 Figuren 463
Raph. Ed. Liesegang, Kolloidchemische Technologie. VIII + 1047 Seiten 464
Fr. Körber, Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf. Band VIII. Lieferung 1 bis 12 464
Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. 9. und 10. umgearbeitete und vermehrte Auflage. XV + 325 Seiten 465
Ernst Friederich, Über die Härte anorganischer Verbindungen und die der Elemente. . . . 465
Gmelins Handbuch der organischen Chemie. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Nr. 2: Wasserstoff; Nr. 6: Chlor; Nr. 19: Wismut 465
O. Bauer und M. Hansen, Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen 465
R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallographie. 377 Seiten mit 256 Textabbildungen 466
J. Reilly, W. N. Rae and Th. Sh. Wheeler, Physico-Chemical Methodes. 735 Seiten mit 453 Figuren 466
H. Staudinger, Tabellen für allgemeine und anorganische Chemie. VIII und 226 Seiten . . . 466
Paul Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen. XVII + 470 Seiten. Zweite neubearb. Aufl. 467
Franz Peters, Hütte, Taschenbuch für den praktischen Chemiker. 898 Seiten 467
Otto Warburg, Über die katalytischen Wirkungen der lebenden Substanz. 468

Über den Polarisationszustand des Tyndallichtes von Kolloiden.

Von

B. Lange.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 11. 27.)

Die Formeln für den Polarisationszustand des von trüben Medien seitlich zerstreuten Lichtes sind bereits angenähert von Rayleigh[1]) gegeben. Die exakte Behandlung dieser Frage wurde auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie von Mie[2]), Debye[3]) und Bromwich[4]) durchgeführt. Während in diesen Arbeiten Kugelgestalt der lichtstreuenden Teilchen vorausgesetzt wird, behandelt R. Gans[5]) dieses Problem allgemeiner, indem er die Lichtstreuung für verschiedene Teilchenformen untersucht. Hierbei gelangt er zu dem interessanten Ergebnis, dass die kleinsten Abweichungen von der Kugelgestalt sich in der Änderung des Polarisationszustandes des Tyndallichtes zu erkennen geben. Durch Analyse des Tyndallichtes kann aber nicht nur die geometrische Form der Teilchen, sondern ebenfalls ihre Grösse und Konzentration bestimmt werden. So hat R. Gans[6]) das von den Molekeln eines Gases oder Dampfes seitlich ausgestrahlte Licht untersucht und hierdurch die Form der Molekeln bestimmt. Weiterhin hat man den Polarisationszustand des Tyndallichtes in organischen Flüssigkeiten bestimmt und derart ein Mass für Formenänderung des Moleküls bei Einführung neuer Substituenten erhalten.

Gerade an Kolloiden, den typischen Vertretern trüber Medien, sind bisher nur wenig derartige experimentelle Untersuchungen ausgeführt.

---

[1]) Phil. Mag. (4) **41**, 112, 274, 450 (1871); (5) **12**, 81 (1881); (5) **47**, 375 (1899); Proc. Roy. Soc. London **84**, 25 (1910).

[2]) Ann. d. Physik **25**, 377 (1910),

[3]) Der Lichtdruck auf Kugeln. Diss. München 1908.

[4]) Phil. Mag. (6) **38**, 143 (1919).

[5]) Ann. d. Physik **37**, 881 (1912); **47**, 270 (1915); **62**, 331 (1920).

[6]) Ann. d. Physik **65**, 97 (1921); Zeitschr. f. Physik **17**, 353 (1923); **29**, 231 (1924).

Das lag daran, dass kolloide Systeme schwer zu definieren und sehr schwer zu reproduzieren sind. Durch die kolloidchemischen Fortschritte der letzten Jahre sind diese Übelstände zum Teil behoben. Durch Anwendung der Keimmethode, der Ultrafiltration und fraktionierten Zentrifugation gelingt es, definierte, monodisperse Sole herzustellen. Hierdurch waren die Vorbedingungen für die Anwendung dieser optischen Methoden auf die Kolloiduntersuchung gegeben, deren Ausführung das Ziel dieser Arbeit ist.

Hierbei ergab es sich, dass der Polarisationszustand des Tyndallichtes als eine Funktion der Teilchenform und -grösse für jedes Kolloid höchst charakteristisch ist. Jede Änderung der Polarisationsgrösse bei chemischen oder physikalischen Einflüssen auf das Sol kann quantitativ bestimmt werden und erlaubt Schlüsse auf viele Eigenschaften der Kolloidteilchen.

I. Theoretische Grundlagen.

Wenn paralleles, natürliches Licht auf ein homogenes Teilchen fällt, so erleidet das Licht eine Streuung. Ein solches Teilchen stört das optische Feld. Im Innern der Partikel kann man das elektrische Feld als quasistatisch auffassen, und kennt man die Dielektrizitätskonstante des Teilchens und seines umgebenden Mediums, so lässt sich prinzipiell das neue Feld berechnen. Praktisch wird eine solche Berechnung nur in ganz speziellen Fällen einfacher Teilchenform möglich sein.

Das in einer trüben Lösung seitlich ausgestrahlte Licht ist vollständig linear polarisiert, wenn die Teilchen kugelförmig sind. Es ist zum Teil depolarisiert, d. h. entpolarisiert, wenn die Form eine andere ist, und zwar ist der Depolarisationsgrad um so grösser, je mehr die Form von der Kugelgestalt abweicht. Übrigens gilt dieser Satz nur für unendlich verdünnte Lösungen mit subultramikroskopischen Teilchen. Wobei ein Teilchen subultramikroskopisch heisst, wenn seine Dimensionen klein gegen die Wellenlänge des Lichtes sind, und zwar genauer gesagt, klein gegen die Wellenlänge in dem Medium, welches das Teilchen umgibt.

Für die Messung wurde die Anordnung derart getroffen, dass die Beobachtungsrichtung immer senkrecht zum einfallenden Strahl war. In dieser Richtung wird für kleine kugelförmige Teilchen polarisiertes Licht abgebeugt, und zwar schwingt der elektrische Vektor senkrecht zur Ebene, die durch Einfalls- und Beobachtungsrichtung gegeben ist. Der Polarisationszustand des seitlich ausgestrahlten Lichtes kann durch

den Polarisationsgrad P dargestellt werden, den man in zweierlei Weise ausdrücken kann.

Entweder mit Hilfe der Intensität des in senkrechter Richtung schwingenden polarisierten Lichtes p und der Intensität des natürlichen Lichtes n. Es ist

$$P = \frac{p}{p+n}. \tag{1}$$

Der Ausdruck $(p+n)$ im Nenner ist die Gesamtintensität, die sich aus der des polarisierten und natürlichen Lichtes zusammensetzt. Man kann nun auch zweitens P durch die Intensitäten der Polarisationskomponenten des seitlich ausgestrahlten Lichtes J_1 und J_2 ausdrücken. Es ist dann

$$P = \frac{J_1 - J_2}{J_1 + J_2}, \tag{2}$$

denn die gesamte Intensität des senkrecht polarisierten Lichtes enthält bei Anwesenheit von natürlichem Licht auch eine Komponente J_2, die dem natürlichen Licht angehört.

Gans zeigt, dass es zweckmässiger ist, nicht den Polarisationsgrad P, sondern den Depolarisationsgrad θ zu berechnen. θ ist definiert als Verhältnis der Intensitäten des wagerecht schwingenden Vektors des natürlichen Lichtes zur Intensität des senkrecht schwingenden Vektors, sofern dieser nicht vom natürlichen Licht herrührt.

$$\theta = \frac{J_2}{J_1 - J_2}. \tag{3}$$

Um θ zu kennzeichnen, sei noch hervorgehoben, dass, wenn das Tyndallicht vollständig senkrecht polarisiert ist, also kein natürliches Licht enthält ($J_2 = 0$), $\theta = 0$ wird.

Der Messung direkt zugänglich ist das Verhältnis Δ der Intensitäten des horizontal und vertikal schwingenden Lichtes.

$$\Delta = \frac{J_2}{J_1}. \tag{4}$$

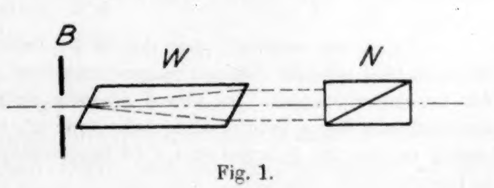


Fig. 1.

Für die Messung dient folgende einfache Anordnung (Fig. 1). Man lässt das seitlich ausgestrahlte Tyndallicht, das durch eine Blende B begrenzt ist, durch ein Wollastonsches Prisma W treten, durch das es in zwei zueinander senkrecht schwingende Komponenten zerlegt wird. Dreht man das Nikol N jetzt um einen Winkel φ gegen die Horizontale, so dass die beiden Vergleichsfelder gleich hell erscheinen, so gilt

für die Amplituden a und b, die den Intensitäten J_1 und J_2 zugehören (siehe Fig. 2), die Halbschattenbedingung $a \cos \varphi = b \sin \varphi$. Hieraus folgt:

$$\frac{J_2}{J_1} = \mathrm{tg}^2 \varphi = \Delta \tag{5}$$

Fig. 2.

und hieraus für den Depolarisationsgrad

$$\theta = \frac{\Delta}{1 - \Delta} = \frac{\mathrm{tg}^2 \varphi}{1 - \mathrm{tg}^2 \varphi} \text{[1]}. \tag{6}$$

Bei Anwendung der Depolarisationsmessung auf kolloidchemische Fragen wird bereits oft die Bestimmung der Depolarisation θ von Bedeutung sein, wenn es sich z. B. darum handelt, bei gegebener Konzentration zu ermitteln, ob irgendeine Änderung der kolloiden Phase stattfindet. Hierbei wird man sich aber immer zu vergegenwärtigen haben, dass der gemessene Depolarisationsgrad relativ ist und noch von der Konzentration abhängt. Weitaus charakteristischer ist deshalb die Bestimmung der Depolarisation θ_0 eines Einzelteilchens[2].

Theoretisch hat R. Gans[3] dieses Problem für nichtmetallische Partikel behandelt und gelangt zu folgender Formel:

$$\frac{\theta - \theta_0}{1 + \frac{5}{3}\theta} = 2aC. \tag{7}$$

Hierin ist θ_0 die Depolarisation eines Einzelteilchens und θ die gemessene Depolarisation. C ist der Konzentration proportional oder genauer:

$$C = \frac{4\pi N}{5 s^3 n_0^4}. \tag{8}$$

N ist die Teilchenzahl pro Volumeneinheit, s der Teilchendurchmesser und n_0 der Brechungsindex des Lösungsmittels. a ist eine Konstante, die von der Teilchenform abhängt.

---

[1] Es sei hier mitgeteilt, dass sich für den Polarisationsgrad P ergibt: $P = \cos 2\varphi$. Hiernach lässt sich der Polarisationsgrad einfacher aus den Beobachtungen ableiten als der Depolarisationsgrad. Da aber θ gewissen einfachen Gesetzmässigkeiten unterliegt und auch von Gans benutzt wird, habe auch ich θ benutzt. Da es unter Umständen wichtig ist, von der Polarisation auf die Depolarisation überzugehen, seien folgende Umrechnungsformeln mitgeteilt.

$$P = \frac{1}{1 + 2\theta}; \qquad P = \frac{1 - \Delta}{1 + \Delta};$$

$$\theta = \frac{1 - P}{2P}; \qquad \Delta = \frac{1 - P}{1 + P}.$$

[2] Siehe Anmerkung S. 10.

[3] Loc. cit.

Bestimmt man für zwei verschiedene Konzentrationen c_1 und c_2 die zugehörige Depolarisation und setzt man das Verhältnis von

$$\frac{c_1}{c_2} = A, \tag{9}$$

so ergibt sich aus (7) und (9) folgende Formel für die rechnerische Ermittlung von θ_0:

$$\theta_0 = \frac{A\theta_2(1+\frac{5}{3}\theta_1) - \theta_1(1+\frac{5}{3}\theta_2)}{A(1+\frac{5}{3}\theta_1) - (1+\frac{5}{3}\theta_2)}. \tag{10}$$

Man kann also die Depolarisation θ_0 eines Einzelteilchens aus der Messung der Depolarisation in zwei Konzentrationen θ_1 und θ_2 ableiten.

Aus Formel (7) geht hervor, dass bei grossen Konzentrationen, also erheblichen Werten von C, θ merklich von θ_0 verschieden ist. Selbst bei kleinen kugelförmigen Teilchen ist in hohen Konzentrationen eine merkliche Depolarisation vorhanden. Erst die Grösse θ_0 wird für sehr kleine kugelförmige Teilchen Null, d. h. das seitlich ausgestrahlte Licht ist vollständig polarisiert. Weicht θ_0 von Null ab, obwohl alle Teilchen subultramikroskopisch sind, so muss dies darauf beruhen, dass die Gestalt der Teilchen von der Kugel abweicht.

Man kann grundsätzlich die so gefundene endliche Grösse θ_0 mit der besonderen Form der Teilchen in mathematische Beziehung setzen und bei bekannten optischen Parametern von Teilchen und Lösungsmittel das Achsenverhältnis der Teilchen bestimmen, wie es Gans gelegentlich getan hat. Ich begnügte mich damit, Abweichungen von der Kugelform festzustellen und θ_0 als relatives Mass hierfür anzugeben.

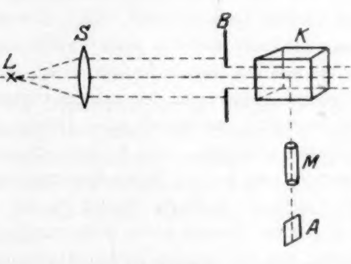


Fig. 3.

II. Versuchsanordnung.

Es sei zunächst kurz das Prinzip der Versuchsanordnung erörtert, wie es sich aus Fig. 3 ergibt. Der Krater L einer Bogenlampe wird durch ein Linsensystem S im Unendlichen abgebildet; die durch eine quadratische Blende B begrenzten parallelen Lichtstrahlen gehen durch die zu untersuchende Lösung, welche sich in einer Küvette K befindet. Da der Depolarisationsgrad θ eine Funktion des Brechungsindex und somit der Wellenlänge ist, wird das Tyndallicht durch einen Monochromator M spektralrein gemacht und mit dem Photometer nach Martens[1]), welches ein Wollastonprisma

[1]) Verh. d. D. Physik. Ges. 5, Nr. 7.

und einen Nikol enthält, wie sie oben vorausgesetzt wurden, analysiert, d. h. die Intensität der vertikal und horizontal schwingenden Komponente bestimmt. Im folgenden seien die Einzelheiten der Anordnung näher beschrieben.

1. Apparatur.

Nach der Rayleighschen Formel $J = J_0 \frac{kv^2}{\lambda^4}$ ist die Intensität J des Tyndallichtes der Intensität J_0 des einfallenden Lichtes proportional. Die Anwendung des Monochromators bedingt, dass die Intensität des zur Beobachtung kommenden Lichtes stark herabgesetzt wird, und doch ist die Genauigkeit der Einstellung eines Halbschattenapparates an eine beträchtliche Helligkeit der Vergleichsfelder gebunden. An die Lichtquelle müssen daher die höchsten Anforderungen gestellt werden, und zwar kommt es nicht auf die Gesamtintensität der Lichtquelle, sondern auf ihre Flächenhelle an.

Als Lichtquelle bewährte sich eine Bogenlampe mit verkupferten Kohlen (System Beck). Dies sind Dochtkohlen mit besonderen Leuchtzusätzen, die eine Steigerung der Intensität besonders im kurzwelligen Teil des Spektrums bewirken und es ermöglichen, die Kohlen mit wesentlich höheren Stromdichten zu brennen, d. h. bei gleicher Stromdichte könnenviel dünnere Kohlen gewählt werden. Zur Anwendung kam eine 5 mm starke Kohle, die bei 25 Amp. brannte. Hierdurch wird eine Steigerung der Flächenhelle etwa bis zum Dreifachen der normalen Effektkohlen bewirkt. Die Kohlen wurden rechtwinklig zueinander in einer selbstregulierenden Bogenlampe gebrannt.

Das ganze Beleuchtungssystem hat allein den Zweck, ein möglichst intensives Lichtbündel, dessen Konvergenz bekannt und verhältnismässig gering ist, durch das zu untersuchende Sol zu senden. Dass zur Lösung dieser einfachen Aufgabe ein zusammengesetztes optisches System notwendig ist, liegt an folgendem:

Bei der theoretischen Behandlung der Depolarisation wird Parallelität des einfallenden Lichtes vorausgesetzt. Eine Abweichung hiervon, die wegen der endlichen Ausdehnung der Lichtquelle in jeder Anordnung vorhanden ist, soll daher möglichst gering sein, da sie auf die Depolarisation wirkt. Andererseits soll die Intensität des Strahlenbündels möglichst gross sein, da, wie aus vorigem Abschnitt hervorgeht, die Messgenauigkeit von der Intensität des einfallenden Lichtes abhängt. Diese beiden Forderungen wirken aber einander entgegen. Das System muss daher so ausgeglichen werden, dass einmal die Apertur, von der die Beleuchtungsstärke abhängt, nicht zu klein wird, und andererseits der hierdurch bedingte Fehler in der Abweichung der Strahlen von ihrer Parallelität eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Eine Untersuchung ergab, dass ein Öffnungswinkel von 12° diesen beiden Forderungen am besten entspricht. Hiervon ausgehend, wurde die in Fig. 4[1]) skizzierte Anordnung getroffen. Bogenlampe, Blenden und Linsen sind auf einer optischen Bank montiert und wurden sorgfältig zentriert. Um nach Erneuerung der Kohlen, wodurch meistens eine Verlagerung des Bogenlampenkraters eintrat, die Nachjustierung zu erleichtern, wurde ein mit einer Marke versehener Schirm angebracht und die Bogenlampe solange verstellt, bis das parallele Lichtbündel wieder auf die Marke fiel.

Um eine saubere Abbildung der Lichtquelle zu erhalten, wurde ein dreilinsiger Kondensor von 160 mm Durchmesser gewählt. Bei einem Abstand der Lichtquelle von

[1]) Da die Figur stark zusammengedrängt ist, sind in Wirklichkeit die Winkel, welche die Strahlen mit der optischen Achse bilden, spitzer.

65 mm war das austretende Licht achsenparallel. Eine Untersuchung nach der Hartmannschen Blendenmethode ergab, dass der Korrektionszustand des Systems gut war, während ein zweilinsiger Kondensor sich dagegen wegen seiner mangelhaften Korrektur als unbrauchbar erwies. Die Blendenöffnungen hatten einen quadratischen Querschnitt.

Die Wirkungsweise der Anordnung kann folgendermassen beschrieben werden. Das vom Bogenlampenkrater *1* ausgehende Licht wird durch den Kondensor *3* auf Blende *4* abgebildet. Da die Kraterabbildung einen Durchmesser von 1 cm hat und Blende *4* nur eine Öffnung von 5 mm, wird hierdurch erreicht, dass geringe Verschiebungen des Kraterbildes, wie sie bei automatischer Nachregulierung der Kohle nicht zu vermeiden sind, aus dem weiteren Verlauf der Strahlung ausgeblendet werden. Diese Blende *4* wird durch das Objektiv *6* in doppelter Grösse abgebildet, da die Objektivöffnung durch eine Blende von der Grösse der Abbildung begrenzt wird, befindet sich zwischen Blende *5* und der Abbildung bei 7 ein annähernd paralleles Strahlenbündel, welches die Küvette mit der Lösung passiert. Wie bereits oben erwähnt, ist der Öffnungswinkel $2n = 12°$ günstig für das Lichtbündel. Hiernach ergibt sich für $2n' = 24°$ und für $2n'' = 48°$. Aus diesen Daten wurden die Brennweiten der Linsen bestimmt.

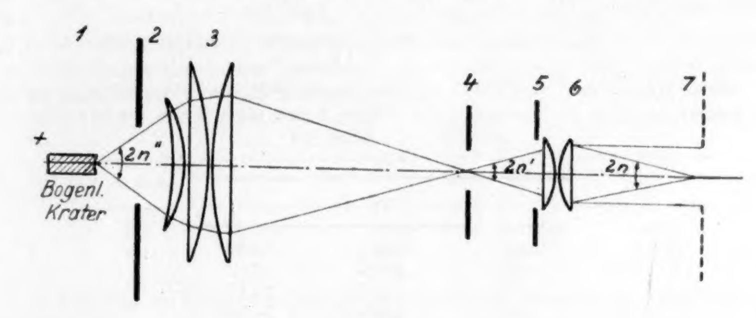


Fig. 4.

Eine einfache Anordnung zur Bestimmung der Depolarisation ist bereits in Fig. 2 skizziert. Diesem Prinzip der optischen Einrichtung entspricht das Polarimeter nach Martens[1]), welches auch unter dem Namen Himmelsphotometer bekannt ist. Da es sich zeigte, dass die Depolarisation besonders bei Solen mit metallischen Teilchen in den einzelnen Spektralbereichen sehr verschieden ist, erweist es sich als nötig, spektral rein zu arbeiten unter Anwendung eines Monochromators.

Ersetzt man die beiden Eintrittspaltöffnungen des Spektralphotometers nach Koenig-Martens[2]) durch eine Blende mit zentraler Öffnung, so eignet es sich vorzüglich zur Bestimmung der Polarisation, da dieses Instrument dann dem Prinzip nach eine Kombination eines Monochromators mit dem vorher erwähnten Polarimeter nach Martens darstellt. Für die Messung wird das Instrument so angeordnet, wie aus Fig. 3 hervorgeht. Die optische Achse des Photometers steht senkrecht zum einfallenden Lichtstrahl. Das Photometer wurde nach der Hartmannschen Dispersionsformel geeicht und die spektrale Reinheit in Abhängigkeit von der Okularspaltbreite bestimmt.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Martens und Grünbaum, Ann. d. Physik **12**, 984 (1903).

2. Fehlerquellen.

Bei Anwendung des Photometers nach Koenig-Martens zur Messung der Depolarisation ergeben sich einige Komplikationen. Durch Reflexion und Brechung am Rutherford-Prisma des Monochromators erleidet das einfallende Tyndallicht eine Änderung des Polarisationszustandes. Man kann den so bedingten Fehler aus Veränderungen, die das Licht durch Reflexion und Brechung an den Prismenflächen erfährt, theoretisch berechnen. Diese Rechnung sei hier nicht im Einzelnen durchgeführt, es ergibt sich, dass

$$\operatorname{tg}\varphi = \operatorname{tg}\psi \cdot f \tag{11}$$

ist. Hier ist φ, wie bisher, der für Gleichung (5) geforderte Winkel, ψ ist der wirklich beobachtete, durch diese Fehlerquelle etwas gefälschte Winkel; f ist ein Faktor, der von den Winkeln abhängt, die die Strahlen innerhalb des Instrumentes mit den Prismenflächen bilden. Man kann f aus der theoretisch ableitbaren Beziehung zu diesen Winkeln ausrechnen, sobald man diese Winkel kennt. Einfacher ist folgender experimentelle Weg. Man lässt natürliches Licht auf den Photometerspalt fallen, dann ist $\operatorname{tg}^2\varphi = \frac{b^2}{a^2} = 1$, folglich nach Formel (11)

$$f = \frac{1}{\operatorname{tg}\psi_1} \text{[1]}. \tag{12}$$

Dieser Winkel wird möglichst sorgfältig für die einzelnen Spektralbereiche bestimmt und hieraus der Faktor f errechnet. In Tabelle 1 sind diese Werte wiedergegeben.

Tabelle 1.

λ	ψ_1	f
420	40·80	1·158
450	40·95	1·152
500	41·08	1·147
525	40·88	1·155
550	40·77	1·162
600	40·25	1·181
650	39·75	1·202

Auch eine falsche Stellung des im Photometer befindlichen Wollastonprismas kann einen Fehler bedingen. Eine Untersuchung am Spektralphotometer nach Koenig-Martens ergab, dass die Abweichung von der richtigen Stellung des Wollastonprismas, dessen optische Achsen genau horizontal bzw. vertikal verlaufen müssen, so gering ist, dass der hierdurch bedingte Fehler vernachlässigt werden kann.

Bei der theoretischen Behandlung der Depolarisation wird strenge Parallelität des einfallenden Lichtes vorausgesetzt. Jede Abweichung übt einen Einfluss auf die Polarisation aus.

Nach R. Gans[2] ist dieser Einfluss nichtparalleler Strahlen auf den Depolarisationsgrad mit genügender Genauigkeit folgender:

$$\varDelta = \varDelta_0 + \chi. \tag{13}$$

Hierin ist $\varDelta$ wieder das nach Gleichung (5) definierte Verhältnis der Intensitäten des horizontal zum vertikal schwingenden Lichtes, wie es sich bei der Messung ergibt.

[1] ψ_1 ist der bei natürlichem Licht beobachtete Winkel.

[2] Physik. Zeitschr. **28**, 661 (1927).

Δ_0 ist dieselbe Grösse bei Beleuchtung mit streng parallelem Licht, also die gesuchte Grösse. χ ist der durch die Konvergenz der parallelen Strahlen bedingte Fehler. Bilden die beleuchtenden Strahlen einen Winkel n mit der optischen Achse, d. h. ist der Öffnungswinkel des Systems $2n$ (Fig. 2), so berechnet sich

$$\chi = (1 - \cos n)\,\frac{2 + \cos n}{3}. \tag{14}$$

Ist z. B. der gemessene Depolarisationsgrad $\theta = 1{\cdot}00$, so ist nach (6) $\Delta = {}^1/_2$; da $n = 6°$ ist (nach Konstruktion des Systems), ergibt sich für $\chi = 0{\cdot}00546$ und $\Delta_0 = 0{\cdot}49454$; $\theta = 0{\cdot}9784$ stellt den korrigierten wahren Wert des Depolarisationsgrades dar. Es ergibt sich, dass bei einem Öffnungswinkel von $n = 6°$ der hierdurch hervorgerufene Fehler 2·2% ausmacht. Bei allen genaueren Messungen wurde diese Korrektion angebracht.

Wie die Strahlungsdiagramme von Mie[1]) und Blumer[2]) zeigen, ändert sich die Polarisation weitgehend mit dem Winkel, den die Beobachtungsrichtung mit dem einfallenden Strahl bildet. Um von diesem Einfluss frei zu sein, wurde bei diesen Messungen stets senkrecht zum einfallenden Strahl beobachtet.

Einen Einfluss auf die Depolarisation übt weiterhin die Temperatur aus, und zwar wirkt Temperaturerhöhung erniedrigend auf den Depolarisationsgrad. An einem Mastixsol, dessen Herstellung im experimentellen Teile angegeben ist, war dieser Temperatureinfluss besonders deutlich und konnte leicht bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. $\lambda = 525\ \mu\mu$.

t in Grad	α_m	f	Δ	θ
20	21·14	1·155	0·199	0·249
40	20.53	1·155	0·187	0·230

Unter t ist die Beobachtungstemperatur angegeben, unter α_m der Einstellungswinkel am Photometer, wie er sich als Mittel aus allen Ablesungen ergibt; f ist der Faktor, der die Polarisation am Prisma des Monochromators berücksichtigt, Δ die nach Gleichung (6) definierte Grösse, und θ die Depolarisation.

Bei allen übrigen Messungen wurde bei einer mittleren Zimmertemperatur von 20° gearbeitet und der geringe Temperatureinfluss nicht berücksichtigt.

Von grösserem Einfluss auf das Messergebnis kann die Stellung der Küvette K mit der Lösung sein. Versuche ergaben, dass dieser Einfluss besonders bei gefärbten Solen bemerkbar ist. Hierbei wirkt die Lösung selbst als Lichtfilter auf die aus den tieferen Schichten kommenden Strahlen. Versuche mit verschiedenen Goldsolen ergaben aber, dass nach sauberer spektraler Zerlegung dieser Einfluss unterhalb der Messgenauigkeit liegt. Daher ist dieser Umstand im weiteren überhaupt nicht berücksichtigt worden.

Um die Präzision der Messung auch nach dieser Seite hin zu erhöhen, war eine Vorrichtung getroffen, die es gestattete, die Küvette orientiert einsetzen zu können. Die 6 cm³-Leyboldsche Küvette wurde so angebracht, dass das Strahlenbündel, welches einen quadratischen Querschnitt hatte, in einer Entfernung von etwa 1 mm von der vorderen Küvettenwand hindurchgeleitet wurde.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Blumer, Zeitschr. f. Physik **32**, 119 (1925); **38**, 304 (1926).

3. Ausführung der Messung.

Da die Messung der Depolarisation schliesslich auf Einstellung eines Halbschattens hinausläuft, müssen alle Vorsichtsmassregeln, die ganz allgemein zur Erhöhung der photometrischen Genauigkeit dienen, getroffen werden. So wurde immer in einem vollständig verdunkelten Zimmer gearbeitet und für die Teilkreisablesung nur dunkelrotes Licht benutzt.

Ausserdem befand sich die ganze Anordnung in einem lichtdichten Kasten, um alles störende Licht abzublenden. Für die Messung wurden 5 cm³ Lösung in die Leyboldsche Küvette gegeben, die auf dem Tischchen, welches mit dem Spektralphotometer starr verbunden war, orientiert eingesetzt werden konnte. Mit Hilfe der vorher erwähnten Zentriermarke wurde der Strahlengang vor jeder Messung nochmals zentriert. Nach Einstellung des Monochromators auf die gewünschte Wellenlänge wurde der Halbschatten auf Gleichheit gebracht. Durch mehrfache Wiederholung kann die Einstellungsgenauigkeit erhöht werden. Im allgemeinen wurde in zwei benachbarten Quadranten je zweimal eingestellt, doch wurde für mehrere entscheidende Versuche in jedem Quadranten dreimal eingestellt, und aus diesen zwölf Einstellungen der mittlere Einstellwinkel α_m berechnet.

III. Grenzen der Anwendbarkeit der theoretisch abgeleiteten Formeln.

Bisher haben sich die Depolarisationsmessungen in dreifacher Weise auf kolloide Lösungen anwenden lassen.

Einmal kann man die Teilchengrösse eines Sols aus seiner Depolarisation berechnen. Zweitens lässt sich prüfen, ob die Form des Teilchens merklich von der Kugel abweicht. Drittens lässt sich ganz allgemein feststellen, ob die disperse Phase unter chemischen oder physikalischen Einflüssen Änderungen erleidet.

Ehe hierauf eingegangen wird, musste Formel (10) geprüft werden, denn all diese Anwendungen setzten voraus, dass man die Depolarisation eines Einzelteilchens aus zwei Konzentrationen eindeutig ausrechnen kann.

1. Prüfung der θ_0-Formel.

Man bestimmt die Depolarisation θ für mehrere Konzentrationen und errechnet aus je zwei Konzentrationen θ_0. Bei ganz allgemeiner Anwendbarkeit dieser Formel und voller Messgenauigkeit müssten alle θ_0-Werte[1] übereinstimmen. Stellt man andererseits θ als Funktion der Konzentration graphisch dar, so lässt sich daraus θ_0 graphisch extrapolieren.

Für derartige Untersuchungen sind Gummigutt- und Mastixsole geeignet, da sie kugelförmige Teilchen haben und bei geeigneter Variation der Herstellungsbedingungen feinteilige, monodisperse Sole ergeben.

[1] Nach einem Vorschlage von Herrn Prof. Freundlich wäre es zweckmässig, die sehr wichtige Depolarisation eines Einzelteilchens θ_0 als Depolarisationskonstante zu bezeichnen.

Für die Herstellung der Gummiguttsole wurde das reinste Handelsprodukt in Alkohol unter Erwärmen gelöst. Vom unlöslichen Rückstand wurde abgesogen, und die klare, rotgelbe Lösung in Wasser gegossen. Das sich hierbei ausscheidende Produkt wurde durch Zentrifugieren abgesondert und getrocknet. Diese gereinigte Substanz ist in Alkohol vollständig löslich und wurde zur Herstellung der Sole benutzt. Nach dem, was man über Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit weiss, erhält man ein sehr feinteiliges Sol, wenn die alkoholische Lösung schnell in viel Wasser gegossen wird. Die derart hergestellten Sole sind amikronisch und geben keinen Tyndalleffekt. Jedenfalls ist das Tyndallicht so schwach, dass eine Messung nach spektraler Zerlegung unmöglich war. Versuche ergaben, dass ein Sol mit ultramikroskopischen Teilchen entsteht, wenn die alkoholische Lösung in warmes Wasser gegossen wird. Wahrscheinlich wird hierbei die Wachstumsgeschwindigkeit mehr als die Keimbildung begünstigt.

Das feinteilige Gummiguttsol Nr. 1 wurde durch Eingiessen der alkoholischen Lösung in Wasser von 50° hergestellt. An diesem Sol wurde die Depolarisation bei der Wellenlänge $\lambda = 525\ \mu\mu$ gemessen, oder genauer gesagt, in einem Spektralbereich von etwa 10 $\mu\mu$ Breite mit einer mittleren Wellenlänge von $\lambda = 525\ \mu\mu$. Der Einfluss des Prismas auf die Depolarisation wurde durch den Faktor f, wie er sich aus Tabelle 1 ergibt, berücksichtigt. Bei kleinen Depolarisationsgraden übt die Konvergenz des beleuchteten Strahlenganges einen merklichen Einfluss auf die Depolarisation aus. Dieser Einfluss ist durch das Korrektionsglied χ, bestimmt durch Gleichung (14), berücksichtigt. Aus dem Depolarisationsgrad θ für zwei verschiedene Konzentrationen ist nach Formel (10) die Depolarisation eines Einzelteilchens θ_0 bestimmt. Für diese Berechnung kann man je zwei θ-Werte in verschiedener Weise kombinieren. Theoretisch müssten sich hierbei immer dieselben θ_0-Werte ergeben. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle 3 hervor. Man

Tabelle 3. Teilchendurchmesser $d = 78{\cdot}2\ \mu\mu$. $\lambda = 525\ \mu\mu$.

Konzentration	θ	θ_0 [1]
0·25	0·016	— 0·0019
0·50	0·035	— 0·0007
0·75	0·054	0·0021
1·00	0·072	— 0·0003

[1]) Die negativen θ_0-Werte sind theoretisch unmöglich. Sie sind durch kleine Messungsungenauigkeiten hervorgerufen. Jedenfalls sind diese Zahlenwerte so klein, dass sich für θ_0 praktisch der Wert Null ergibt.

sieht, dass θ annähernd der Konzentration proportional ist, die θ-c-Kurve geht durch den Nullpunkt. Hierbei zeigt sich, dass es ganz ohne Einfluss ist, aus welchen Depolarisationswerten θ_0 berechnet wird. Für hinreichend kleine Teilchen ergibt sich volle Gültigkeit der Formel.

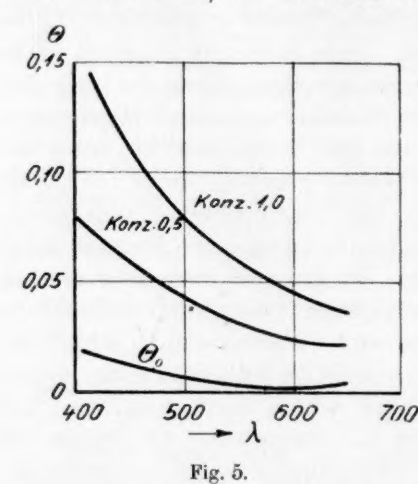


Fig. 5.

Ausserdem wurde die Depolarisation in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 und Fig. 5 wiedergegeben. Erst die θ_0-Werte sind nahezu Null, während die θ-Werte wesentlich grösser sind. Dies alles entspricht vollkommen der Theorie, da Gummiguttsole kleine, kugelförmige Teilchen haben.

Nachdem es sich ergeben hatte, dass für kleine Teilchen Formel (10) praktisch vollkommene Gültigkeit besitzt, wurde in weiteren Versuchen der Einfluss der Teilchenvergröberung festgestellt. Hierfür wurden nach dem von Perrin[1]) angegebenen Verfahren der fraktionierten Zentrifugierung monodisperse Sole mit grösseren Teilchen hergestellt.

Tabelle 4. $c_1 = 1{\cdot}00$; $c_2 = 0{\cdot}500$.

λ	θ_1	θ_2	θ_0
420	0·143	0·072	0·013
450	0·111	0·059	0·015
500	0·085	0·043	0·006
525	0·069	0·035	0·004
550	0·059	0·031	0·003
600	0·046	0·023	0·0007
650	0·036	0·021	0·006

Für die Herstellung wurden 2 g des gereinigten Gummigutts in 75 cm³ Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst, und diese gelbrotbraune Lösung allmählich mit Wasser versetzt. Hierdurch entsteht eine gelbe, undurchsichtige, grobteilige Suspension. Diese wird 30 Minuten bei höchster Tourenzahl zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit, welche alle feinen Teilchen enthält, wird verworfen, und nur der Bodensatz weiter verarbeitet. Dieser Bodensatz wird mit Wasser aufgeschüttelt und bei niederer Touren-

1) Die Brownsche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle. Kolloidchem. Beiheft, Sonderausgabe I.

zahl (30 Minuten) zentrifugiert. Das Dekantat enthält vorwiegend Teilchen mit dem Durchmesser a_1 und bildet das Gummiguttsol Nr. 2. Der Bodensatz wird diesmal im wesentlichen nur Teilchen enthalten, die grösser sind. Doch werden auch einige kleinere Teilchen enthalten sein, welche Zeit gehabt hatten, beim Zentrifugieren den Boden zu erreichen, da sie sich von Anfang an in den tieferen Lagen der Emulsionen befanden. Zur Entfernung dieser kleineren Teilchen wiederholt man die gleiche Operation so oft, bis die über dem Bodensatz befindliche Flüssigkeit klar ist. Dann enthält der Niederschlag nur Teilchen mit grösserem Durchmesser als a_1.

Derart wurde das Ausgangssol in drei Fraktionen zerlegt. Erwähnt sei nur, dass die dritte Suspension beim zehnten Zentrifugieren gewonnen wurde.

Zur näheren Charakterisierung wurden die vier Sole im Winkelschen Immersionsultramikroskop gezählt. Um aus diesen Zählungen die Teilchendurchmesser zu bestimmen, wurde die Konzentration c der Suspension nach einer einfachen mikrochemischen Methode bestimmt. Hierfür wurden 5 cm³ Lösung in einem Mikrobecher eingedampft und im elektrischen Trockenschrank bei 120° zur Gewichtskonstanz gebracht. Die Wägung wurde auf der Kuhlmannschen Mikrowage ausgeführt. In Tabelle 5 ist die Konzentration (c) von Gummigutt in Gramm pro Kubikzentimeter Sol wiedergegeben.

Tabelle 5.

Sol Nr.	c $g \cdot 10^{-4}$	d in $\mu\mu$	θ_0 $\lambda = 525$
1	1·5	78·2	0·000
2	2·07	132	0·050
3	1·5	287	0·780
4	1·5	524	1·300

Die Bestimmung des Durchmessers d der kugelförmigen Teilchen geschah nach der bekannten Formel

$$d = 1{\cdot}248 \sqrt[3]{\frac{v \cdot c}{s \cdot N_1}}.$$

Hierin bedeutet v das Zählvolumen $v = 308\ \mu^3$, c die Konzentration des Gummigutts, s das spez. Gewicht $s = 1{\cdot}205$ und N_1 die aus 300 Zählungen bestimmte mittlere Teilchenzahl.

An diesen grobteiligen Gummiguttsuspensionen wurde die Depolarisation in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 wiedergegeben.

Um zu zeigen, wie sich θ mit der Konzentration ändert und wie weitgehend θ_0 danach konstant bleibt, sind die Ergebnisse für das Sol Nr. 3 mit dem Teilchendurchmesser von 287 $\mu\mu$ in Fig. 6 wiedergegeben. Prinzipiell ergibt sich für Sol 2 und 4 derselbe Verlauf der

Tabelle 6. $\lambda = 525\ \mu\mu$.

Konzentration	Sol Nr. 2; $d = 132\ \mu\mu$		Sol Nr. 3; $d = 287\ \mu\mu$		Sol Nr. 4; $d = 524\ \mu\mu$	
	θ	θ_0	θ	θ_0	θ	θ_0
0·125	—	—	0·915	0·771	1·65	1·34
0·250	0·106	0·052	1·06	0·805	2·03	1·49
0·500	0·169	0·056	1·51	0·847	2·40	1·67
1·00	0·328	0·036	2·64	0·968	4·37	1·65

θ- und θ_0-Kurve (Fig. 6). Während aber bei Sol Nr. 2 die aus verschiedenen Konzentrationen errechneten θ_0-Werte einigermassen untereinander übereinstimmen, wachsen sie mit steigender Konzentration bei den Solen Nr. 3 und 4. Da in diesen Solen die Teilchen aber bereits von erheblicher Grösse sind, ihr Durchmesser ist nicht mehr klein gegen die Wellenlänge, sind die Voraussetzungen unter denen Formel (10) abgeleitet wurde, nicht mehr erfüllt. Genauer betrachtet ergibt sich, dass ein Teilchendurchmesser von etwa 200 $\mu\mu$ die obere Grenze für die Gültigkeit der Formel (10) ist.

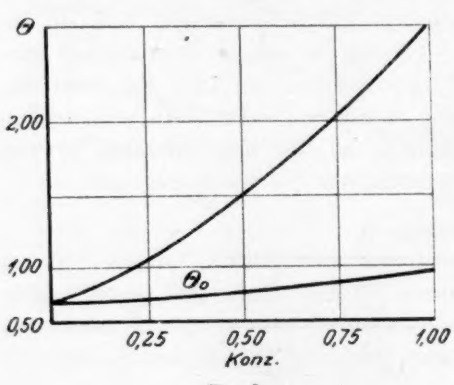


Fig. 6.

Schliesslich wurde an den Solen Nr. 2 und 4 die Depolarisation für die einzelnen Spektralbereiche bestimmt. Gemessen wurde θ in zwei Konzentrationen und hieraus θ_0 extrapoliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 und 8 wiedergegeben.

Tabelle 7.

$c_1 = 1·00;\ c_2 = 0·500.$

λ	θ_1	θ_2	θ_0
420	0·772	0·484	0·293
450	0·624	0·355	0·183
500	0·399	0·230	0·110
525	0·363	0·185	0·063
550	0·256	0·155	0·071
600	0·182	0·106	0·043
650	0·143	0·080	0·026
700	0·126	0·079	0·050

Tabelle 8.

$c_1 = 1·00;\ c_2 = 0·500.$

λ	θ_1	θ_2	θ_0
420	6·75	2·77	1·59
450	4·65	2·21	1·31
500	3·13	1·64	1·04
525	2·73	1·34	0·761
550	2·23	1·19	0·703
600	1·70	0·95	0·568
650	1·41	0·825	0·506
700	1·37	0·855	0·555

Ehe auf die Abhängigkeit von θ_0 mit der Teilchengrösse eingegangen wird, seien kurz die Ergebnisse mit dem Mastixsol eingeschoben. Es wurde nach Perrin[1]) hergestellt. In 50 cm³ siedendem Alkohol werden 0·25 g fein geriebener Mastix gelöst und in die heisse Lösung 400 cm³ heisses Wasser unter lebhaftem Umschwenken gegossen. Hierbei erhält man ein feinteiliges Sol, das zur Entfernung aller gröberen Partikeln 45 Minuten bei 5000 Touren pro Minute zentrifugiert wird.

An diesem Sol wurde die Depolarisation in verschiedenen Konzentrationen gemessen und danach θ_0 berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 wiedergegeben.

Tabelle 9. $\lambda = 525\ \mu\mu$.

Konzentration	θ	θ_0
0·125	0·044	0·009
0·250	0·083	0·018
0·500	0·160	0·028
0·750	0·239	0·045
1·000	0·322	0·051

Sie stimmen untereinander nicht so gut überein, wie die mit feinteiligem Gummigut erzielten. θ_0 ist zwar klein, wächst aber mit steigender Konzentration, was höchstwahrscheinlich auf folgender Ursache beruht. Bei Mastix ist der Dichteunterschied zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel nicht so gross wie bei Gummigutt, die Herstellung eines monodispersen Sols durch Zentrifugieren gelingt daher nicht ebensogut, und es sind daher noch gröbere Teilchen vorhanden, für die Formel (10) nicht streng gilt, wie an den Gummiguttsolen gezeigt wurde.

Die Abhängigkeit der Depolarisation von der Wellenlänge ist bei Mastix der von Gummigutt durchaus ähnlich. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 10.

Tabelle 10.

λ	θ_1	θ_2	θ_0
420	0·776	0·536	0·146
450	0·600	0·405	0·076
500	0·417	0·280	0·026
525	0·341	0·241	0·043
550	0·292	0·199	0·009
600	0·212	0·157	0·029
650	0·164	0·122	0·020
700	0·148	0·128	0·053

1) Loc. cit.

2. Depolarisation und Teilchengrösse.

Wie schon oben kurz bemerkt, ändert sich die Grösse θ_0 ausgesprochen mit dem Teilchendurchmesser. Für Gummiguttsole mit verschiedener Teilchengrösse sind in Tabelle 5 die θ_0-Werte angegeben. Nun hat Blumer[1]) nach der genauen Formel von Mie die Intensität des an dielektrischen Teilchen zerstreuten Lichts für horizontale und vertikale Schwingungsrichtung errechnet, und zwar für Kugeldurchmesser von 0·032 bis 3·2 λ und für verschiedene Brechungsindizes. Die Verteilung von Gummigutt in Wasser entspricht am besten dem relativen Brechungsindex von 1·25. Tabelle 11 enthält die nach den Blumerschen Zahlen berechneten θ_0-Werte.

Tabelle 11. $\lambda = 525\ \mu\mu$.

d in $\mu\mu$	θ_0
50	0·000
100	0·000
200	0·0132
500	0·382
1000	0·928

In Fig. 7 findet sich neben der nach den Blumerschen Werten gezeichneten Kurve noch die nach den eigenen Messungen bestimmte. Der Charakter der experimentellen Kurve stimmt mit der von Blumer

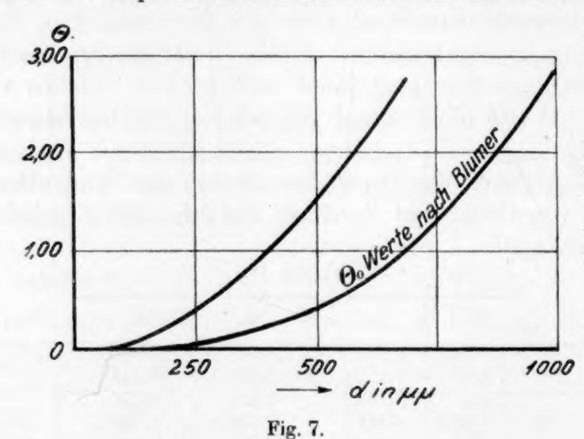


Fig. 7.

überein. Die absoluten Werte sind merklich verschieden. Die Abweichung beider Kurven beruht wahrscheinlich auf einer falschen

[1]) Loc. cit.

Bestimmung der Teilchengrösse aus der ultramikroskopischen Zählung. Die Voraussetzung für jede ultramikroskopische Bestimmung der Teilchengrösse ist, dass die Teilchen alle gleich gross sind. Eine einfache Überlegung ergibt, dass, sobald nur ein geringer Prozentsatz des dispergierten Stoffes wesentlich kleinerer Grösse vorhanden ist, ein Hauptanteil der Ultramikronen wesentlich grösser ist als ultramikroskopisch ermittelt. Wahrscheinlich kommt die Bestimmung der Teilchengrösse durch die Depolarisation der wirklich vorliegenden Teilchengrösse näher. So ergibt sich aus Fig. 7 für das Gummiguttsol Nr. 4 durch graphische Extrapolation ein Teilchendurchmesser von 750 $\mu\mu$.

Übrigens liegt hier eine neue Methode zur Bestimmung der Teilchengrösse vor. Aus den von Blumer errechneten Werten für die Intensitäten des vertikal und horizontal schwingenden Tyndallichts den zugehörigen relativen Brechungsindizes und den experimentell bestimmten θ_0-Werten ergibt sich die Teilchengrösse des Sols.

IV. Charakterisierung verschiedener Sole durch ihre Depolarisation.

1. Arsentrisulfidsol.

Das As_2S_3-Sol wurde in üblicher Weise nach Schulze[1]) durch Einleiten von H_2S in eine verdünnte Lösung von arseniger Säure hergestellt. Das Sol war vollständig klar und schön gelb gefärbt. Zur Entfernung aller grösseren Teilchen wurde es 25 Minuten bei 5000 Touren pro Minute zentrifugiert, und hierdurch alle im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen entfernt. An diesem Sol wurde die Depolarisation in zwei Konzentrationen ($c_1 = 1{\cdot}00$, $c_2 = 0{\cdot}50$) für die einzelnen Spektralbereiche bestimmt. Die θ-Werte (Tabelle 11) für die niedere Konzentration sind so klein, dass bereits hieraus folgt, dass die As_2S_3-Teilchen kugelförmig sind, was schon auf Grund anderer Eigenschaften von Diesselhorst und Freundlich[2]) angenommen wurde.

Tabelle 12.

λ	θ_1	θ_2
450	0·043	0·009
500	0·058	0·011
525	0·066	0·010
550	0·078	0·010
600	0·102	0·014
650	0·132	0·014

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **25**, 431 (1882).
[2]) Physik. Zeitschr. **17**, 117 (1916).

2. Eisenoxydsol.

Das für die Untersuchung benutzte ferrum oxydatum dialysatum von Merck wurde zur Bestimmung der Depolarisation so verdünnt, dass in 100 cm³ Sol 2·33 g Fe_2O_3 waren. Die ultramikroskopische Untersuchung ergab, dass der Tyndallkegel vorwiegend von Amikronen herrührte und nur ganz wenige grosse, sichtbare Teilchen vorhanden waren.

Für die Bestimmung der θ_0-Werte wurde die Depolarisation in vier verschiedenen Konzentrationen gemessen und aus je zwei Werten nach Formel (10) θ_0 ermittelt. Wie aus Tabelle 12 hervorgeht, stimmen die θ_0-Werte untereinander gut überein.

Tabelle 13. $\lambda = 600\ \mu\mu$.

Konzentration	θ	θ_0
0·125	0·0455	0·0398
0·250	0·0511	0·0400
0·500	0·0613	0·0395
1·000	0·0882	0·0363

Dieses feinteilige Fe_2O_3-Sol liefert eine schöne Bestätigung für die Anwendbarkeit der Formel (10). Da die θ_0-Werte erheblich von Null abweichen, θ_0 ist etwa 0·040, folgt aus der Untersuchung, dass die Fe_2O_3-Teilchen nicht kugelförmig sind. Aus anderen Untersuchungen[1]) hat man bereits den Schluss gezogen, dass die Fe_2O_3-Sole blättchenförmige Teilchen enthalten. Die Depolarisation in den verschiedenen Spektralbereichen lässt sich wegen der hohen Lichtabsorption des Sols nur unvollkommen bestimmen. Sie wurde nur für eine Konzentration gemessen und ist in Tabelle 14 wiedergegeben.

Tabelle 14.

λ	θ
525	0·095
550	0·070
600	0·058
650	0·056

Die Depolarisation ist im Grünen beträchtlich grösser als im Roten, gerade umgekehrt wie beim As_2S_3-Sol.

---

[1]) Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt, Elster-Geitel-Festschr. 1915, S. 453.

3. Aluminiumhydroxydsol.

Das Sol wurde nach Crum[1]) durch längeres Erhitzen des Acetats auf der Wasserbade hergestellt und war eine farblose, fast klare Flüssigkeit. Die Depolarisationsmessungen sind in Tabelle 15 wiedergegeben.

Tabelle 15. $c = 12{\cdot}16$ g Al_2O_3 im Liter.

λ	θ
450	0·0335
500	0·0340
525	0·0347
550	0·0342
600	0·0364
650	0·0381

Die Depolarisation ist gering und für die einzelnen Spektralbereiche nahezu konstant. Hierin unterscheidet sich das Al_2O_3-Sol von allen weiteren untersuchten Solen. Beim Verdünnen ändert sich die Depolarisation nicht merklich. Daher sind die θ_0-Werte mit den gemessenen θ-Werten identisch. Aus diesen θ_0-Werten folgt, dass die Teilchen wenig, aber merklich von der Kugelgestalt abweichen. Auch dieses stimmt gut mit den Ergebnissen von Aschenbrenner[2]) überein.

4. Cerdioxydsol.

Das untersuchte Sol war nach Biltz[3]) durch mehrtägige Hydrolyse des Cerammonnitrats hergestellt. Dieses feinteilige Sol war im auffallenden und durchfallenden Licht vollständig klar und von hellgelber Farbe. Die Depolarisation wurde für zwei verschiedene Konzentrationen $c_1 = 1{\cdot}00$, $c_2 = 0{\cdot}500$ in den einzelnen Spektralbereichen gemessen und daraus nach Formel (10) θ_0 errechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 wiedergegeben.

Tabelle 16.

λ	θ_1	θ_2	θ_0
450	0·0218	0·0128	0·0039
500	0·0281	0·0162	0·0048
525	0·0258	0·0156	0·0058
550	0·0294	0·0162	0·0035
600	0·0304	0·0170	0·0042
650	0·0317	0·0193	0·0074

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **61**, 390 (1854).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **127**, 415 (1927).
[3]) Ber. **35**, 4431 (1902).

Die θ_0-Werte sind so klein, dass die Teilchen keine merkliche Abweichung von der Kugelform haben können.

Dieses Sol zeigte sehr deutlich die Erscheinung der Thixotropie. Es erstarrt zu einem Gel, das durch Schütteln verflüssigt wird, um dann von neuem gallertartig zu erstarren. Diese Erscheinung ist bisher eingehend an Fe_2O_3-[1]) und Al_2O_3-Solen[2]) untersucht worden. Rein quantitativ ist die Thixotropie auch an ZrO_2-, SnO_2-, Sc_2O_3- und CeO_2-Solen[1]) festgestellt. Für das CeO_2-Sol wurde die Veränderung des θ_0-Wertes bei der thixotropen Umwandlung verfolgt. Es wurde dem Sol soviel $^1/_{10}$ norm. $NaCl$-Lösung zugesetzt, dass es in wenigen Minuten erstarrte. Die Depolarisation betrug $\theta = 0{\cdot}0520$ für das Sol ohne Natriumchloridzusatz, für das erstarrte Sol $\theta = 0{\cdot}0924$ und schliesslich für das durch Schütteln wieder verflüssigte $\theta = 0{\cdot}0753$. Die Messungen wurden bei $\lambda = 500\ \mu\mu$ ausgeführt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Depolarisation beim Erstarren des Soles zunimmt, beim Verflüssigen aber wieder abnimmt. Ob dies für alle thixotropen Sole gilt, muss noch besonders nachgewiesen werden. Sollte dies der Fall sein, so könnte man daraus folgern, dass sich die Teilchen beim Erstarren vergrössern[3]). Es ist aber wohl nicht notwendig, dass mehrere kleine Teilchen zu einem grossen verschmelzen, es könnte auch sein, dass sie sich stärker nähern. Beim Verflüssigen verkleinern sie sich, bzw. sie gehen weiter auseinander. Zu einer ähnlichen Auffassung gelangte auch Aschenbrenner[4]).

5. Vanadinpentoxydsol.

Zu den interessantesten Solen gehört das V_2O_5, über das in den letzten Jahren eine grosse Zahl von Untersuchungen[5]) ausgeführt wurden.

Durch Messung der Depolarisation gelingt es, sich noch ein klareres Bild der an diesem Sol auftretenden Erscheinungen zu verschaffen. Vor allem sind es die drei folgenden Erscheinungen, die in dieser Richtung untersucht wurden: 1. Alterung und Einwirkung von Arsensäure darauf, 2. Verdünnung, 3. Phasensonderung.

---

[1]) Szegvari und Schalek, Kolloidzeitschr. **32**, 318 (1923); Freundlich und Rosenthal, Kolloidzeitschr. **37**, 129 (1925).

[2]) Freundlich und Bircumshaw, Kolloidzeitschr. **40**, 19 (1926); Aschenbrenner, loc. cit.

[3]) Es könnte natürlich auch eine Veränderung der Form statthaben.

[4]) Loc. cit.

[5]) Freundlich, Stapelfeldt und Zocher, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 16[illegible] (1925); **114**, 190 (1925); Freundlich und Dannenberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 87 (1925); Ostermann, Diss. Göttingen 1921; Gessner, Kolloidchem. Beih. 1[illegible] (1924).

Für die Herstellung des Sols wurde fünfmal umkistallisiertes Ammoniumvanadat mit verdünnter Salzsäure verrieben, wobei sich das V_2O_5 als Pulver abscheidet. Beim Auswaschen der Masse auf einem Glasfrittenfilter tritt ein Punkt ein, bei dem das Wasser gefärbt durchläuft. Das Pulver wird nun in Wasser gebracht, in dem es sich teilweise in eine dunkelrote Flüssigkeit auflöst. Diese Herstellungsart entspricht im wesentlichen der alten Biltzschen[1]) Vorschrift. Die Konzentration wurde in diesem V_2O_5-Sol Nr. 1 gewichtsanalytisch bestimmt und ergab sich zu 0·520 g V_2O_5 in 100 cm³ Lösung.

Unter Alterung versteht man die zeitliche Änderung von physikalischen und chemischen Eigenschaften des Sols, wie sie etwa aus der Strömungsdoppelbrechung bzw. dem Strömungsdichroismus folgt. Da die Alterung durch eine Änderung der Teilchenform und -grösse bedingt wird, lässt sie sich durch Bestimmung der Depolarisation verfolgen. Für die Messung wurde das frisch hergestellte V_2O_5-Sol Nr. 1 in einem sorgfältig regulierten Thermostaten bei 30° aufbewahrt, da die Untersuchungen von Freundlich, Stapelfeldt und Zocher[2]) ergeben hatten, dass die Alterungsgeschwindigkeit stark temperaturabhängig ist. In diesem Sol wurde die Depolarisation in zwei Konzentrationen ($c_1 = 1{\cdot}00$, $c_2 = 0{\cdot}500$) bestimmt und nach Formel (10) die θ_0-Werte berechnet.

Tabelle 17.

t in Stunden	Ohne Arsensäure			Mit Arsensäure		
	θ_1	θ_2	θ_0	θ_1	θ_2	θ_0
0	0·1269	0·1058	0·0864	0·1218	0·1025	0·0840
18	0·3060	0·2261	0·1593	0·1590	0·1260	0·0955
60	0·3200	0·2433	0·1780	0·1670	0·1383	0·1113

Diese θ_0-Werte sind bedeutend grösser als bei allen übrigen untersuchten Solen. Dies ist eine schöne Bestätigung der Tatsache, dass die Teilchen sehr stark von der Kugelform abweichen. Aus anderen Erfahrungen geht ja schon hervor, dass sie stäbchenförmig sind. Die auffallend starke Zunahme von θ und θ_0 mit der Zeit lässt sich wohl nur so deuten, dass eine weitere Änderung der Teilchenform statt hat, sie werden noch ausgesprochen länglicher. Es ist damit eine Annahme, die aus der starken zeitlichen Änderung der Stäbchendoppelbrechung mit grosser Wahrscheinlichkeit gefolgert wurde, mit Hilfe der Depolarisation bestätigt worden.

1) Ber. **37**, 1098 (1904).
2) Loc. cit.

Nun war von Dannenberg beobachtet worden, dass bei Gegenwart von As_2O_5 die zeitliche Zunahme der Strömungsdoppelbrechung merklich gehemmt wurde. Es wurde daher geprüft, wie sich dieser Einfluss bei der Depolarisation geltend machte. Zu diesen Versuchen diente ein Sol mit 5·2 g V_2O_5 im Liter. Die V_2O_5-Konzentration betrug 3 Millimol pro Liter. Die in Tabelle 17 eingetragenen Ergebnisse lassen erkennen, dass bei Gegenwart von V_2O_5 das Anwachsen der Depolarisation, also die Zunahme der Stäbchenform der Teilchen stark gehemmt ist. Die Ergebnisse gehen besonders übersichtlich aus Fig. 8 hervor. Kurve 2 entspricht der geringen zeitlichen Änderung der Depolarisation des Sols mit Arsensäurezusatz, während die Änderung von θ_0 ohne Gegenwart von As_2O_5 in Kurve 1 recht beträchtlich ist.

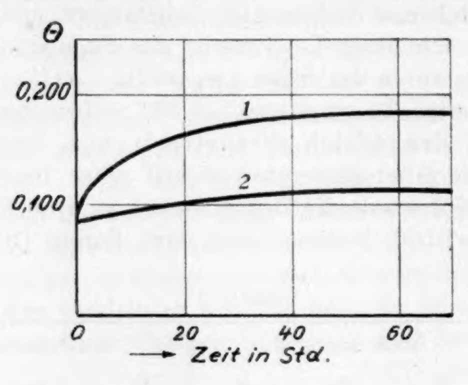


Fig. 8.

Die Kurvenform entspricht ganz der von Stapelfeldt und Dannenberg gefundenen bei der Untersuchung der Alterungsgeschwindigkeit durch Strömungsanisotropie. Stapelfeldt beweist dort, dass der Verlauf weitgehend durch eine Reaktionsgleichung zweiter Ordnung wiedergegeben wird.

Beim Verdünnen geht ein Teil des kolloiden V_2O_5 in echte Lösung. Dieses Verhalten zeigen ganz allgemein Kolloidelektrolyte, zu denen das V_2O_5-Sol gehört. Es sei hier schon vorgreifend erwähnt, dass beim Verdünnen eine Verkleinerung der Teilchen stattfindet. Aus allem ergibt sich, dass die Erscheinungen beim Verdünnen und Altern einander reziprok sind. Ganz wie die Alterung ist dieser Vorgang der Teilchenverkleinerung beim Verdünnen eine Zeitreaktion. Für die Messung wurde V_2O_5-Sol Nr. 1 im Verhältnis 1 : 3 verdünnt und die Depolarisation für verschiedene Zeiten (t in Minuten) nach der Ver-

dünnung gemessen. Wie aus Tabelle 18 hervorgeht, nimmt die Depolarisation mit der Zeit t beträchtlich ab; ganz wie bei der Alterung lässt sich diese starke Verringerung der Depolarisation nur durch orientierte Auflösung der Teilchen verstehen. Die Teilchen ändern hierbei ihr Achsenverhältnis, sie werden kugelförmiger. Eine Bestätigung fand diese Auffassung durch dieselben Messungen an einem bereits 71 Tage alten Vanadinsol Nr. 2. In diesem Sol hatten die Teilchen genügend Zeit gehabt, vollständig auszuwachsen. Beim Verdünnen müsste daher die Änderung der Depolarisation mit der Zeit grösser als bei Sol 1 werden. Sie betrug gleich nach dem Verdünnen $\theta_1 = 0{\cdot}2360$ und ging nach kurzer Zeit auf den Wert $\theta_2 = 0{\cdot}1677$ zurück. Als Mass der Änderung ergibt sich für $\theta_1 - \theta_2 = 0{\cdot}0743$ gegen 0·0270 bei Sol 1.

Tabelle 18. $\lambda = 650\ \mu\mu$.

t	θ
0	0·199
80	0·179
260	0·172

Nach den Untersuchungen von Zocher und Jacobsohn[1]) zeigen V_2O_5-Sole die merkwürdige Erscheinung, dass sie freiwillig Anteile absondern, in denen der Gehalt an Kolloidteilchen grösser ist, und zwar liegen sie in diesem Anteil merklich parallel gerichtet. Man hat bisweilen fast den Eindruck einer Phasensonderung. Unten sammelt sich der konzentriertere Anteil, in dem die Teilchen gerichtet sind, oben hat man den verdünnten Anteil mit den ungerichteten Teilchen. Beide Teile sind durch eine deutlich wahrnehmbare Grenzfläche getrennt. An einem von mir untersuchten Sol mit 1·35% V_2O_5 konnte diese Phasentrennung beobachtet werden. Der Gehalt an V_2O_5 betrug oben 0·635% und unten 1·60%. Es schien lohnend, die Depolarisation in den beiden Anteilen zu bestimmen. Sie wurde in zwei Konzentrationen gemessen und daraus θ_0 abgeleitet. Es ergab sich für die untere Phase $\theta_0 = 0{\cdot}154$, für die obere $\theta_0 = 0{\cdot}108$. Hieraus folgt, dass die Teilchen der oberen Phase kugelförmiger, vielleicht auch kleiner als die der unteren sind.

Es könnte fraglich erscheinen, ob für ein Sol mit derart von der Kugelform abweichenden Teilchen die Gütigkeit von Formel (10) erhalten bleibt. Es wurde in einer besonderen Messreihe ihre Anwend-

---

[1]) Kolloidzeitschr. **41**, 220 (1927).

Nun war von Dannenberg beobachtet worden, dass bei Gegenwart von As_2O_5 die zeitliche Zunahme der Strömungsdoppelbrechung merklich gehemmt wurde. Es wurde daher geprüft, wie sich dieser Einfluss bei der Depolarisation geltend machte. Zu diesen Versuchen diente ein Sol mit 5·2 g V_2O_5 im Liter. Die V_2O_5-Konzentration betrug 3 Millimol pro Liter. Die in Tabelle 17 eingetragenen Ergebnisse lassen erkennen, dass bei Gegenwart von V_2O_5 das Anwachsen der Depolarisation, also die Zunahme der Stäbchenform der Teilchen stark gehemmt ist. Die Ergebnisse gehen besonders übersichtlich aus Fig. 8 hervor. Kurve 2 entspricht der geringen zeitlichen Änderung der Depolarisation des Sols mit Arsensäurezusatz, während die Änderung von θ_0 ohne Gegenwart von As_2O_5 in Kurve 1 recht beträchtlich ist.

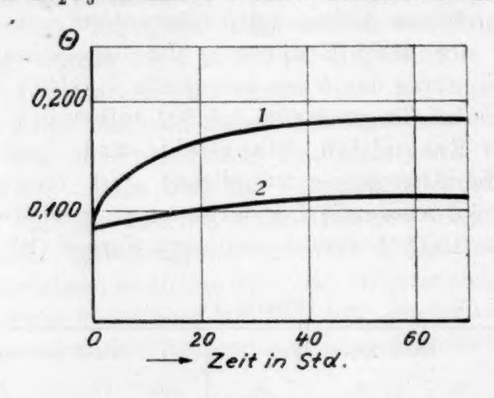


Fig. 8.

Die Kurvenform entspricht ganz der von Stapelfeldt und Dannenberg gefundenen bei der Untersuchung der Alterungsgeschwindigkeit durch Strömungsanisotropie. Stapelfeldt beweist dort, dass der Verlauf weitgehend durch eine Reaktionsgleichung zweiter Ordnung wiedergegeben wird.

Beim Verdünnen geht ein Teil des kolloiden V_2O_5 in echte Lösung. Dieses Verhalten zeigen ganz allgemein Kolloidelektrolyte, zu denen das V_2O_5-Sol gehört. Es sei hier schon vorgreifend erwähnt, dass beim Verdünnen eine Verkleinerung der Teilchen stattfindet. Aus allem ergibt sich, dass die Erscheinungen beim Verdünnen und Altern einander reziprok sind. Ganz wie die Alterung ist dieser Vorgang der Teilchenverkleinerung beim Verdünnen eine Zeitreaktion. Für die Messung wurde V_2O_5-Sol Nr. 1 im Verhältnis 1 : 3 verdünnt und die Depolarisation für verschiedene Zeiten (t in Minuten) nach der Ver-

dünnung gemessen. Wie aus Tabelle 18 hervorgeht, nimmt die Depolarisation mit der Zeit t beträchtlich ab; ganz wie bei der Alterung lässt sich diese starke Verringerung der Depolarisation nur durch orientierte Auflösung der Teilchen verstehen. Die Teilchen ändern hierbei ihr Achsenverhältnis, sie werden kugelförmiger. Eine Bestätigung fand diese Auffassung durch dieselben Messungen an einem bereits 71 Tage alten Vanadinsol Nr. 2. In diesem Sol hatten die Teilchen genügend Zeit gehabt, vollständig auszuwachsen. Beim Verdünnen müsste daher die Änderung der Depolarisation mit der Zeit grösser als bei Sol 1 werden. Sie betrug gleich nach dem Verdünnen $\theta_1 = 0{\cdot}2360$ und ging nach kurzer Zeit auf den Wert $\theta_2 = 0{\cdot}1677$ zurück. Als Mass der Änderung ergibt sich für $\theta_1 - \theta_2 = 0{\cdot}0743$ gegen $0{\cdot}0270$ bei Sol 1.

Tabelle 18. $\lambda = 650\ \mu\mu$.

t	θ
0	0·199
80	0·179
260	0·172

Nach den Untersuchungen von Zocher und Jacobsohn[1]) zeigen V_2O_5-Sole die merkwürdige Erscheinung, dass sie freiwillig Anteile absondern, in denen der Gehalt an Kolloidteilchen grösser ist, und zwar liegen sie in diesem Anteil merklich parallel gerichtet. Man hat bisweilen fast den Eindruck einer Phasensonderung. Unten sammelt sich der konzentriertere Anteil, in dem die Teilchen gerichtet sind, oben hat man den verdünnten Anteil mit den ungerichteten Teilchen. Beide Teile sind durch eine deutlich wahrnehmbare Grenzfläche getrennt. An einem von mir untersuchten Sol mit 1·35% V_2O_5 konnte diese Phasentrennung beobachtet werden. Der Gehalt an V_2O_5 betrug oben 0·635% und unten 1·60%. Es schien lohnend, die Depolarisation in den beiden Anteilen zu bestimmen. Sie wurde in zwei Konzentrationen gemessen und daraus θ_0 abgeleitet. Es ergab sich für die untere Phase $\theta_0 = 0{\cdot}154$, für die obere $\theta_0 = 0{\cdot}108$. Hieraus folgt, dass die Teilchen der oberen Phase kugelförmiger, vielleicht auch kleiner als die der unteren sind.

Es könnte fraglich erscheinen, ob für ein Sol mit derart von der Kugelform abweichenden Teilchen die Gütigkeit von Formel (10) erhalten bleibt. Es wurde in einer besonderen Messreihe ihre Anwend-

[1]) Kolloidzeitschr. **41**, 220 (1927).

Tabelle 19. $\lambda = 650\ \mu\mu$.

Konzentration	θ	θ_0
0·125	0·160	0·154
0·250	0·166	0·145
0·500	0·198	0·134
1·000	0·282	0·122

barkeit nachgewiesen. Hierfür wurde die Depolarisation der unteren Phase des V_2O_5-Sols Nr. 2 für mehrere Konzentrationen bestimmt. Wie aus Tabelle 19 hervorgeht, ist die Konstanz von θ_0 nicht gut. θ_0 nimmt mit steigender Konzentration ab. Nur die aus den Konzentrationen 0·25 und 0·125 rechnerisch nach Formel (10) extrapolierten Werte stimmen mit dem Wert überein, der aus der θ-c-Kurve graphisch extrapoliert werden kann. Bei dem grösseren und stäbchenförmigen V_2O_5-Teilchen ist also Formel (10) nur bedingt anwendbar. Doch weichen die einzelnen θ_0-Werte nicht derart voneinander ab, dass der oben gezogene Schluss, die Teilchen der oberen Phase wären kugelförmiger als die der unteren, irgendwie beeinflusst wird.

Schliesslich wurde die Depolarisation des V_2O_5-Sols für verschiedene Spektralbereiche bestimmt.

Tabelle 20.

λ	θ
525	1·248
550	0·352
600	0·242
650	0·199

Wegen der starken Lichtabsorption war diese Messung allerdings nur für den kleinen Spektralbereich von $\lambda = 525\ \mu\mu$ bis $\lambda = 650\ \mu\mu$ möglich. Hieraus ergibt sich aber bereits die ausserordentlich starke Abhängigkeit der Depolarisation von der Wellenlänge.

6. Natriumuratlösung.

Es sei hier nur darauf hingewiesen, dass es in einer an anderer Stelle veröffentlichten Mitteilung[1]) gelungen ist, mit Hilfe der Depolarisation über den Kolloidzustand und die Veränderungen in Natriumuratlösungen etwas Bestimmtes auszusagen.

Zum Schluss sind in Tabelle 21 die an den verschiedenen Solen beobachteten θ_0-Werte und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen zusammengefasst.

---

[1]) Ettisch, Loeb und Lange, Biochem. Zeitschr. **184**, 257 (1927).

Tabelle 21.

Sol	θ_0	λ in $\mu\mu$	Teilchenform
Mastix	0.009	525	Kugel (die geringe Depolarisation ist auf vorhandene grössere Teilchen zurückzuführen)
Gummigutt	0.000	600	Kugel
As_2S_3	0.000	600	Kugel
Fe_2O_3	0.039	600	Abweichung von der Kugelform
Al_2O_3	0.036	600	Geringe Abweichung von der Kugelform
CeO_2	0.004	600	Kugel
V_2O_5 (obere Phase)	0.108	650	Stark nichtkugelig
V_2O_5 (untere Phase)	0.154	650	Stark nichtkugelig

Zusammenfassung.

Gegenstand vorliegender Arbeit ist die Anwendung der theoretischen Ergebnisse über den Polarisationszustand des Tyndallichts auf die Untersuchung von Kolloiden.

1. Es wird ein Apparat für die spektrale Untersuchung der Polarisation des Tyndallichts beschrieben.

2. Zur Kennzeichnung des Polarisationszustandes wurde eine von Gans eingeführte Grösse, die Depolarisation, benutzt. Der Depolarisationsgrad θ ist definiert als Verhältnis der Intensitäten des wagerecht schwingenden Vektors des natürlichen Lichtes zur Intensität des senkrecht schwingenden Vektors, sofern dieser nicht vom natürlichen Licht herrührt, $\theta = \frac{J_2}{J_1 - J_2}$. Für Kolloide ist erst die Depolarisation eines Einzelteilchens θ_0 charakteristisch, sie lässt sich aus der in zwei Konzentrationen c_1 und c_2 gemessenen Depolarisation θ_1 und θ_2 nach Formel (10) berechnen.

$$\theta_0 = \frac{A\theta_2 (1 + \frac{5}{3}\theta_1) - \theta_1 (1 + \frac{5}{3}\theta_2)}{A (1 + \frac{5}{3}\theta_1) - (1 + \frac{5}{3}\theta_2)}.$$

Hierin ist $A = \frac{c_1}{c_2}$. Diese Formel wurde an mehreren Solen bestätigt.

3. Die Depolarisation θ_0 hängt von der Grösse der Kolloidteilchen ab und nimmt mit Teilchenvergröberung zu. Es lässt sich unter geeigneten Versuchsbedingungen die Grösse der Kolloidteilchen aus θ_0 berechnen.

4. Bei genügend kleinen kugelförmigen Teilchen ist $\theta_0 = 0$, d. h. das Tyndallicht ist vollständig polarisiert, und zwar schwingt der elektrische Vektor senkrecht zur Ebene, die durch Einfalls- und Beobachtungsrichtung gegeben ist. θ_0 war praktisch Null bei Solen von Gummigutt, Mastix, Arsentrisulfid und Cerdioxyd. Die Teilchen dieser Sole weichen also nicht merklich von der Kugelform ab.

5. θ_0 weicht stark und eindeutig vom Nullwert ab bei Solen von Eisenoxyd, Aluminiumhydroxyd und namentlich Vanadinpentoxyd. In Übereinstimmung mit anderen Erfahrungen weichen die Teilchen dieser Sole stark von der Kugelform ab.

6. Aus der Zunahme der Grösse θ_0 bei dem alternden V_2O_5-Sol muss geschlossen werden, dass die Teilchen beim Altern grösser und ausgesprochen stäbchenförmiger werden. Arsensäure hemmt diese Änderung.

7. Beim Erstarren des thixotropen CeO_2-Sols nahm die Depolarisation zu, während sie beim Verflüssigen durch Schütteln wieder abnahm. Es spricht dies dafür, dass bei der Verfestigung ein Zusammenlagern der Teilchen eintritt.

Für mannigfaltige Unterstützung und Anregung bei Durchführung dieser Arbeit bin ich Herren Prof. Eitel, Freundlich und Gans zu vielem Dank verpflichtet. Ebenso danke ich Herrn Dr. Zocher bestens.

Depolarisation und Lichtabsorption kolloider Goldlösungen.

Von

B. Lange.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie und aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatchemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 11. 27.)

In einer vorangehenden Arbeit[1]) wurde gezeigt, dass sich die von Gans durchgeführte Untersuchung des Polarisationszustandes des Tyndallichtes sehr gut dazu verwenden lässt, etwas über Grösse und Gestalt von Kolloidteilchen zu erfahren. Gans[2]) hat bereits die Frage der Depolarisation von Goldsolen erörtert, aber er stand unter dem Eindruck, auf Grund älterer Angaben, die Depolarisation sei von der Konzentration des Sols unabhängig. Ich konnte dies nicht bestätigen und habe deshalb die Abhängigkeit der Depolarisation der Goldsole von verschiedenen Faktoren von neuem geprüft. Bei diesen Versuchen ergab sich, dass der Einfluss eines gewissen Gehaltes an Goldoxydul auf die Farbe der Sole nicht genügend berücksichtigt wurde, und dass dieser auch die Schuld trägt an der Unsicherheit, die noch immer bezüglich der Farbe dieser Sole herrscht. Aus diesem Grunde wurde auch die Lichtabsorption von Goldsolen gemessen und diese Ergebnisse mit den Forderungen der Mieschen Theorie verglichen.

I. Herstellung und Analyse der Sole.

Ganz besonders geeignet für optische Untersuchungen sind die nach dem von Zsigmondy[3]) angegebenen Keimverfahren hergestellten Sole. Hierbei gelingt es leicht, vorwiegend monodisperse Sole mit bestimmter Teilchengrösse herzustellen.

Im Prinzip beruht die eben erwähnte Methode darauf, dass kleine Goldteilchen, Goldkeime, in einem Goldreduktionsgemisch weiter wachsen, und die schliesslich erreichte

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **132**, 1 (1928).

[2]) Ann. d. Physik **37**, 881 (1912).

[3]) Lehrbuch der Kolloidchemie. 5. Aufl. 1927.

Teilchengrösse nur von der Menge der hinzugegebenen Teilchen abhängt. Die Herstellung der Keimlösung, d. h. eines Goldsols mit besonders kleinen Teilchen, geschah nach dem Phosphorgoldverfahren. In allen Einzelheiten über die Herstellung sei auf die Arbeiten von Zsigmondy hingewiesen. Selbstverständlich wurden die dort angegebenen Vorsichtsmassregeln angewandt. So wurde doppelt destilliertes und im Quarzkühler kondensiertes Wasser benutzt und nur mit sorgfältig gereinigten Jenenser Glasgeräten gearbeitet. Die Phosphorgoldsole waren in Durchsicht und Aufsicht vollständig klar und von hellroter Farbe, oft mit einem Stich ins Gelbe. Im Ultramikroskop waren sie nicht mehr auflösbar, daher wurde für die Bestimmung der Teilchengrösse die elegante Zsigmondysche Keimmethode angewandt. Hiernach lässt man die Teilchen bis zu ihrer Sichtbarkeit im Ultramikroskop in einem Goldreduktionsgemisch heranwachsen und zählt sie dann. Hiege[1]) hat die Proportionalität zwischen der Zahl der heranwachsenden Goldteilchen und der zugesetzten Menge Keimflüssigkeit nachgewiesen. Allerdings muss ein Wasser verwendet werden, bei dem spontane Keimbildung unterdrückt ist, weil sich sonst nicht alles Gold an die vorhandenen Keime anlagert. Dies hat Hiege durch folgenden Kunstgriff erreicht. Wie er nachgewiesen hat, wirken manche Substanzen auf die Keimbildung, andere auf das Wachstum hemmend. Ferricyankalium unterdrückt, in ganz kleinen Mengen zugegeben, die Keimbildung vollständig, während das Wachstum der Teilchen nicht beeinflusst wird. Bereits ein Zusatz von $4{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$ g Ferricyankalium auf 100 cm^3 Reduktionsgemisch hatte die gewünschte Wirkung. Nach diesem Verfahren wurden sechs Sole mit einem Teilchendurchmesser von 3 bis 180 $\mu\mu$ hergestellt. Erwähnt sei noch, dass die Reduktion dieser feinteiligen Sole in der Siedehitze mit Formalin ausgeführt wurde, während die grobteiligen, in der Kälte mit Hydroxylaminchlorhydrat, nach dem von Reitstoetter angegebenen Verfahren reduziert wurden.

Hat man einmal die Teilchengrösse des Keimsols nach diesem Verfahren ermittelt, so kann man nach Zugabe einer bestimmten Keimmenge zu einem Reduktionsgemisch bekannter Goldkonzentration ein Sol mit einer Teilchengrösse herstellen, die sich aus der Zahl der Goldkeime und der Gewichtsmenge des Goldes im Reduktionsgemisch rechnerisch ergibt. In Tabelle 1 sind diese fünf Sole durch Goldkonzentration und Teilchendurchmesser näher charakterisiert. Bei dem Sol I und II war der Teilchendurchmesser so klein, dass nur das oben erwähnte Berechnungsverfahren zu seiner Bestimmung möglich war. Für die Sole III bis VI erschien es nicht genau genug, es wurde daher vorgezogen, d mit Hilfe des bekannten ultramikroskopischen Auszählverfahrens zu bestimmen.

Die analytische Untersuchung wurde zu zwei gänzlich verschiedenen Zwecken ausgeführt. Einmal zur genauen Bestimmung des Goldgehaltes der Sole, der für die ultramikroskopische Bestimmung der Teilchengrösse und für die Berechnung der Absorptionskonstanten bekannt sein muss. Aber aus einem noch weiteren Grunde ist die quantitative Untersuchung der Goldsole notwendig. Bei der Herstellung der

[1]) Diss. Göttingen 1914.

Tabelle 1.

Nr.	Konzentration pro Kubikzentimeter	d in $\mu\mu$	Farbe	Herstellungsart
I	$4{\cdot}55 \cdot 10^{-5}$	4·0	gelbrot	Phosphormethode
II	$6{\cdot}46 \cdot 10^{-5}$	7·4	rot	Keimverfahren
III	$5{\cdot}70 \cdot 10^{-5}$	22·8	hochrot, etwas trübe	„
IV	$5{\cdot}61 \cdot 10^{-5}$	29·8	hochrot, trübe	„
V	$7{\cdot}32 \cdot 10^{-6}$	55·6	violett, in der Aufsicht ziegelrot	„
VI	$1{\cdot}16 \cdot 10^{-4}$	111·0 160·0[1])	blau, in der Aufsicht ziegelrot	„

Sole läuft die Reduktion des Sols mitunter nicht zu Ende. Es können Goldverbindungen, noch gelöst im Dispersionsmittel, oder als kolloide Teilchen neben den reinen Goldteilchen, oder mit diesen zu gemeinsamen Partikeln vereint, auftreten. So hat Thiessen[2]) gefunden, dass die blauen Goldhydrosole, die nach Gutbier[3]) durch Reduktion mit Hydrazin hergestellt werden, bis zu 45% Au_2O enthalten. Auf diese Gold-Goldoxydulsole sind selbstverständlich die theoretischen Ergebnisse von Mie und Gans überhaupt nicht anwendbar. Da Steubing[4]), der eine Experimentaluntersuchung über die Miesche Theorie ausführte, seine Sole vorwiegend mit Hydrazin reduzierte, sind die von ihm gefundenen Abweichungen hierdurch hinreichend erklärt. Sämtliche für die optischen Messungen verwendeten Goldlösungen sind daher auf einen Gehalt von Goldoxydul untersucht worden.

Für die Bestimmung der Goldkonzentration lassen sich verschiedene mikroanalytische Verfahren anwenden. So führten Goldbestimmungen nach einer von Benedetti-Pichler[5]) eingehend beschriebenen Methode mit dem „Filterstäbchen“ zu guten Resultaten. Die alkalische Goldlösung wurde mit Wasserstoffsuperoxyd reduziert. Das Fällungsgefäss, der sogenannte Mikrobecher, wird mit eingestellten Filterstäbchen im Aluminiumblock bei 400° getrocknet und schliesslich auf der Kuhlmannschen Mikrowage gewogen.

---

[1]) Aus der Lichtabsorption lässt sich der Teilchendurchmesser zu 160 $\mu\mu$ bestimmen. Diese Grösse stimmt gut mit dem aus der Sedimentationsgeschwindigkeit bestimmten überein. Siehe S. 39.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **134**, 357 (1924).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **31**, 448 (1902).

[4]) Ann. d. Physik **26**, 329 (1908).

[5]) Zeitschr. f. analyt. Ghemie **64**, 409 (1924).

Sobald es sich aber um die Bestimmung kleinerer Goldmengen als etwa 10^{-3} g handelt, versagt die Methode vollständig. Ausgezeichnete Resultate liefert hingegen die dokimastische Methode, die seit mehreren Jahren zur Goldbestimmung im Rhein- und Meerwasser von Haber und Jaenicke[1]) angewandt wird.

1 bis 2 cm³ des Sols oder der Goldchloridlösung werden aus der Wägepipette in ein kleines, aus goldfreier Bleifolie gefaltetes Schälchen eingewogen. Die Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft. Die zusammengefalteten Schälchen werden im Porzellantiegel angesotten und kupelliert. Die herauspräparierten Goldkörner werden am Quarzfaden in Borsäure rund geschmolzen, und, je nach Grösse, auf der Mikrowage gewogen oder unter dem Mikroskop ausgemessen. Nach dieser Methode, über die in den Dissertationen von Schmidt[2]), Engelhardt[3]), Lehrecke[4]), Matthias[5]), Eisner[6]) und Rabinowicz[7]) alles Nähere angegeben ist, gelingt es, Goldmengen von 10^{-10} g noch quantitativ zu bestimmen. Erwähnt sei nur, dass für die Goldgehalte der Sole von etwa 10^{-4} g im Kubikzentimeter die Ergebnisse im Mittel keine grösseren Abweichungen als 0·1 % zeigen. Nach diesem Verfahren wurde der in Tabelle 1 bereits angegebene Goldgehalt der Sole bestimmt.

Für die Bestimmung des Au_2O-Gehaltes in Goldsolen haben Thiessen[8]) und Pauli[9]) mikrogasanalytische Methoden ausgearbeitet, die darauf beruhen, dass Au_2O beim Glühen seinen Sauerstoff abgibt. Ein Nachteil ist, dass das Goldkoagulat von etwa 20 Liter Sol gebraucht wird. Da die Herstellung derartiger Mengen eines einheitlichen Goldsols, wie es für optische Untersuchungen gebraucht wird, ganz ausgeschlossen ist, wurde eine gewichtsanalytische Methode für die Trennung von Au und Au_2O unter Anwendung des eben erwähnten dikomastischen Verfahrens ausgearbeitet, so dass die Analyse mit 40 cm³ Goldsol ausgeführt werden konnte.

Das ganze Verfahren beruht auf der bereits von Berzelius gefundenen Löslichkeit des Au_2O in HCl. Der Lösungsvorgang vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$3\,Au_2O + 6\,HCl \rightarrow 3\,H_2O + 4\,Au + 2\,AuCl_3.$$

Der Gang der Analyse ist an anderer Stelle ausführlich geschildert. Hier sei darüber nur folgendes bemerkt.

Das goldoxydulhaltige Goldsol wird in einem Zentrifugiergefäss aus Jenaer Glas durch Zusatz von Kochsalzlösung in der Hitze koaguliert. Das abzentrifugierte Gold behandelt man nach dem Absaugen der überstehenden Flüssigkeit mit Salzsäure, in der sich das Au_2O löst. Diese Lösung neutralisiert man mit NH_4OH und erzeugt in der Flüssigkeit eine kolloide Fällung von Bleisulfid, die das Gold unter gleichzeitiger Reduktion vollständig adsorbiert und bei der Koagulation mitreisst. Der abzentrifugierte Niederschlag wurde dokimastisch weiter verarbeitet.

Nach Thiessen[10]) ist das Vorhandensein unreduzierter Goldverbindungen leicht durch die Fällbarkeit bzw. Farbenumschlag solcher Sole beim Zufügen von Ammoniak

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **147**, 156 (1925).
[2]) Diss. Berlin 1922.
[3]) Diss. Berlin 1922.
[4]) Diss. Berlin 1922.
[5]) Diss. Berlin 1922.
[6]) Diss. Berlin 1924.
[7]) Diss. Berlin erscheint demnächst.
[8]) Mikrochemie **2**, 1 (1924).
[9]) Kautsky und Pauli, Kolloidchem. Beih. **17**, 294 (1923).
[10]) Diss. Göttingen 1921.

kenntlich. Hierfür wird das Goldsol in einem Jenenser Reagenzglas mit konzentriertem Ammoniak überschichtet. Au_2O-haltige Sole zeigen dabei an der Trennungsfläche einen kräftigen blauen Ring, der langsam heruntersinkt und schliesslich das ganze Hydrosol färbt, wahrscheinlich unter Bildung von AuN_2H_3. Dieses Knallgold vereint sich mit den vorhandenen Goldteilchen zu einer Kolloidverbindung, die dann ausfällt.

Alle nach der üblichen Methode hergestellten Phosphorgoldhydrosole sind ammoniakempfindlich. Diese Sole enthalten daher Spuren unreduzierter Goldverbindungen. Da für die optischen Untersuchungen Phosphorgoldhydrosole angewandt wurden, sollte ihr Au_2O-Gehalt ermittelt werden.

Tabelle 2.

1. Bestimmung des Gesamtgoldgehaltes.
   Mittelwert: $5{\cdot}45 \cdot 10^{-5}$ g Au im Kubikzentimeter.
2. Goldgehalt im salzsauren Auszug.
   Mittelwert: $2{\cdot}26 \cdot 10^{-7}$ g Au im Kubikzentimeter = $1{\cdot}26\,\%$ Au_2O.

Wie aus der Zusammenstellung in Tabelle 2 hervorgeht, ist der Au_2O-Gehalt so gering, dass er auf die Ergebnisse der optischen Untersuchung keinen Einfluss haben kann.

Die nach dem Keimverfahren mit Formaldehyd reduzierten Sole gaben mit NH_4OH keinen Farbumschlag. Die analytische Untersuchung ergab im salzsauren Auszug des Goldkoagulats einen Gehalt von $2{\cdot}35 \cdot 10^{-9}$ g Au pro Kubikzentimeter Sol. Dies entspricht dem äusserst geringen Gehalt von $0{\cdot}012\,\%$ Au_2O. Durch diese Bestimmung ist gleichzeitig die Empfindlichkeit der NH_4OH-Probe charakterisiert. Die Untersuchung der übrigen Sole auf den Au_2O-Gehalt ergab Werte, die zwischen 0·01 und 1·2% lagen.

II. Die Lichtabsorption der Goldsole.

1. Messmethodik.

Für die Bestimmung der Lichtabsorption wurde das Spektralphotometer nach Koenig-Martens[1]), welches zur Klasse der Polarisationsphotometer gehört, benutzt. Die Messungen wurden nach der Vertauschmethode ausgeführt, d. h. der in dem U-förmigen Trog befindliche Schulzsche Glasköper wurde zunächst vor den einen, sodann vor den anderen Spalt des Photometers gebracht. Bei Anwendung dieses Prinzips wird der durch Reflexion an den Trogwandungen bedingte Lichtverlust nicht mitgemessen und ausserdem die Messgenauigkeit verdoppelt.

Eine mathematische Fehlerberechnung ergibt, dass die Messgenauigkeit nicht für alle Intensitätsunterschiede gleich ist, sondern bei der Extinktion $E = \left(\log \frac{J_0}{J}\right) = 1$ am grössten wird. In einer experimentellen Untersuchung wurde daher ermittelt, in welchen Grenzen E liegen darf, damit ein gewisser Fehler nicht überschritten wird. Die Schichtdicke wurde stets so gewählt, dass die Abweichungen in der Extinktion nicht grösser als $\pm 0{\cdot}5\,\%$ wurden. D. h., es wurde so photometriert, dass, von zufälligen Fehlern abgesehen, die durch entsprechende Häufung der Messung unschädlich gemacht werden können, der Fehler in der Bestimmung der Absorptionskonstante nicht grösser als $\pm 0{\cdot}5\,\%$ ist.

---

[1]) Martens und Grünbaum, Ann. d. Physik 12, 984 (1903).

Für die Eichung des Photometers wurden die Quecksilberlinien eingestellt und aus den zugehörigen Schraubenablesungen s die Konstanten der **Hartmann**schen Formel berechnet.

$$\lambda = \frac{c}{s - s_0} + \lambda_0.$$

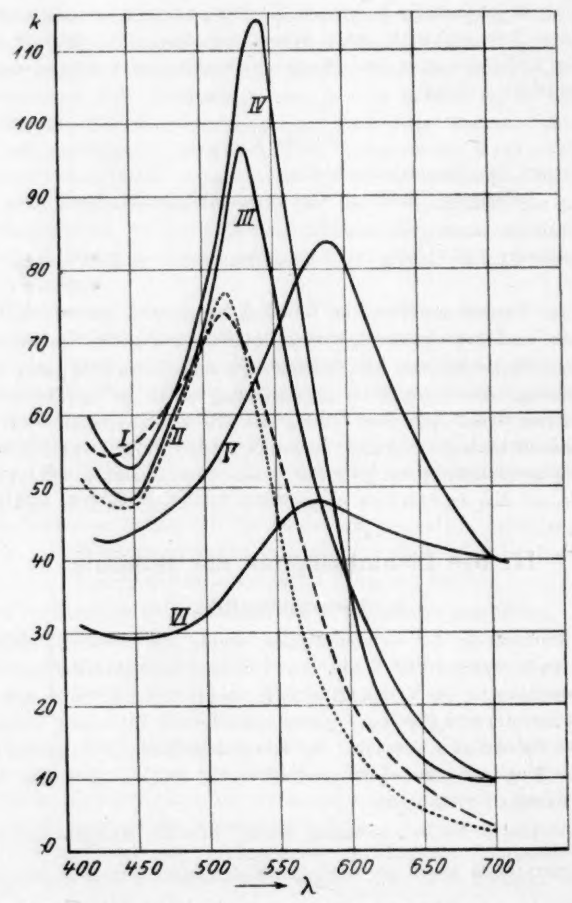


Fig. 1. Absorption der sechs Goldlösungen.

Es ergeben sich hierbei folgende Werte: $c = -7194{\cdot}5$, $s_0 = 64{\cdot}573$ und $\lambda_0 = 255{\cdot}91$. Nach dieser Formel wurden die Schraubeneinstellungen für verschiedene Wellenlängen berechnet. Vor Beginn der Messungen wurde der Apparat öfters, unter Beleuchtung mit homogenem Licht, auf seine Justierung hin geprüft.

Prinzipiell wichtig für die Bestimmung der Absorption ist eine möglichst grosse spektrale Reinheit. In allen Fällen, wo die Absorptionskurve steil ansteigt oder stark gekrümmt ist, wird die Absorptionskonstante nicht mehr unabhängig von der Spaltbreite

des Photometers sein. Daher wurde, wenn möglich, monochromatisch unter Anwendung der Quecksilberlampe gearbeitet. Für die übrigen Messungen diente als Lichtquelle die Zeisssche Dunkelfeldlampe. Werden Kolimator und Okularspalt so eng als möglich gemacht, so unterscheiden sich die an den Grenzen liegenden Wellenlängen immer noch um etwa 4 $\mu\mu$.

2. Versuchsergebnisse und ihr Vergleich mit der Theorie.

An den in Tabelle 1 aufgeführten Goldsolen I bis VI, von denen Sol I die feinsten Teilchen von 4 $\mu\mu$ Kugeldurchmesser und Sol VI die gröbsten von 111 $\mu\mu$ Durchmesser enthält, wurde die Lichtabsorption für die einzelnen Spektralbereiche bestimmt. Die nach Gleichung (1) berechneten Werte für den Extinktionskoeffizienten $k \cdot 10^{-3}$ gehen aus Tabelle 3 und Fig. 1 hervor.

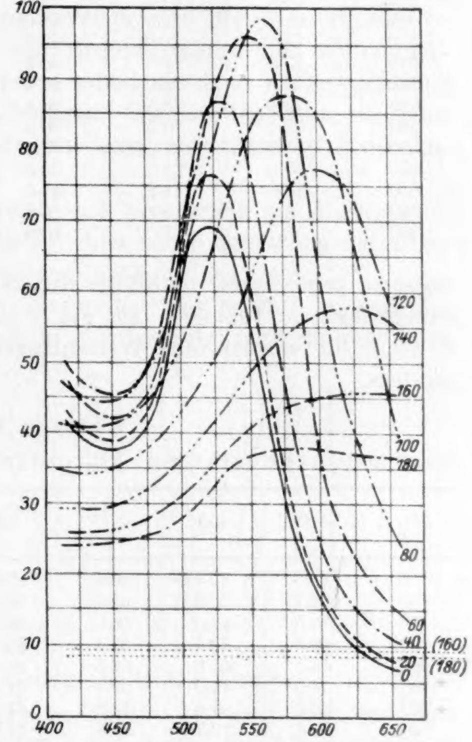


Fig. 2. Absorption kolloider Goldlösungen nach Mie.

Diese Ergebnisse sollen nun mit den theoretischen Folgerungen der Ergebnisse von Mie und Gans verglichen werden. Mie hat bekanntlich die Absorption in Goldsolen unter Annahme kugelförmiger Teilchen unter folgenden Voraussetzungen berechnet. Die Absorption ergibt sich als der Energieverlust, den die einfallende Welle durch ein einzelnes Teilchen erfährt. Dieser Verlust setzt sich aus zwei Faktoren zusammen. Erstens wird ein Teil der Energie in Joulesche Wärme umgewandelt, zweitens wird ein anderer Teil der Energie in seitlich diffuse Strahlung verwandelt, die sich als zwei Reihen von Partialwellen berechnen lässt, den elektrischen und magnetischen Schwingungen der Teilchen entsprechend. Der Absorptionskoeffizient wird dann berechnet, in dem die durch ein Teilchen verbrauchte Energie mit der Zahl der Teilchen in der Volumeinheit multipliziert wird. Mie hat die Absorption numerisch ausgewertet, indem er die von Hagen und

Tabelle 3.

λ	I	II	III	IV	V	VI
420	55·2	49·1	52·8	58·3	44·6	30·2
450	55·6	47·2	47·6	52·9	43·4	29·4
500	69·6	69·9	69·0	70·3	49·6	31·4
510	73·2	75·0	82·3	83·8	54·5	34·6
515	73·5	76·9	88·2	89·8	56·5	35·7
520	73·0	75·0	92·4	96·5	58·0	37·0
525	72·9	73·5	96·4	102·6	(61·1)	38·2
530	69·1	70·5	96·2	108·0	(63·0)	39·5
550	50·3	47·8	78·4	105·9	70·0	45·5
575	37·5	25·0	52·5	66·0	81·0	46·0
600	20·9	14·2	41·6	38·3	80·0	45·4
650	8·9	5·1	16·6	12·0	56·0	42·5
700	3·7	3·0	10·0	9·9	40·0	39·5

Rubens gemessenen optischen Konstanten des massiven Goldes zugrunde legt. In Tabelle 4 und Fig. 2 sind diese Absorptionskonstanten ($k \cdot 10^{-3}$) für verschiedene Wellenlängen und Teilchengrössen wiedergegeben.

Tabelle 4.
Absorptionskonstanten kolloider Goldlösungen (nach Mie).

$\frac{\lambda}{2d}$	420	450	500	525	550	600	650
0	40·5	37·4	59·6	69·0	55·5	16·4	7·0
20	42·7	38·8	62·2	76·6	61·6	18·5	8·0
40	46·5	42·0	66·0	86·5	77·7	25·0	11·3
60	48·8	45·4	67·4	88·4	96·1	37·3	10·4
80	46·5	44·8	62·5	81·0	97·0	65·0	27·1
100	41·0	41·0	52·2	61·3	82·2	85·0	44·5
120	34·6	34·8	42·8	51·2	61·0	77·5	58·7
140	29·4	29·7	35·8	41·9	48·6	57·0	56·1
160	25·7	26·1	30·8	36·0	41·2	45·1	45·6
180	24·0	24·8	28·0	33·0	37·0	37·7	36·5

In Tabelle 4 sind unter $2d$ die Teilchendurchmesser angegeben und in der oberen Horizontalreihe die Wellenlängen für die nach folgender Gleichung $J = J_0 e^{-kcx}$ definierten Absorptionskonstante[1]). Hier ist x die Dicke einer planparallelen senkrecht durchstrahlten Schicht in Millimetern gemessen und c die in Volumprozenten bestimmte Konzentration der Lösung. Für 19·4 mg = 1 mm³ Gold im Liter wird $c = 10^{-6}$.

[1]) Die physikalische Bedeutung der so definierten Absorptionskonstante ist die, dass k die reziproke Dicke der Schicht in Millimetern angibt, in welcher das einfallende Licht auf den $e$ten Teil geschwächt wird.

Nach **Mie** beruht also die Farbe kolloider Goldlösungen in erster Linie auf der eigentlichen Absorption des Lichtes in den Goldteilchen. Bei vollkommen leitenden Teilchen würde man eine derart ausgeprägte Farbe niemals beobachten. Hier würde der Lichtverlust ganz allein auf der seitlichen Lichtzerstreuung beruhen, und die Absorptionskurve würde deswegen identisch mit der Strahlungskurve des seitlich zerstreuten Lichts sein. Diese Kurven sehen durchaus anders aus als die Absorptionskurven der Goldlösungen. Sie würden stets nur ganz matte Farben bedingen und bei sehr feiner Verteilung wird die Absorption überhaupt Null.

Gans erweiterte diese Arbeiten und berechnete die Absorptionskonstanten für kleine ellipsoidale Teilchen unter Benutzung derselben Gleichungen und derselben optischen Konstante des Goldes.

Um die Form der Teilchen unmittelbar anschaulich zu machen, sind in Fig. 3 die Meridianellipsen in richtigem Achsenverhältnis unter

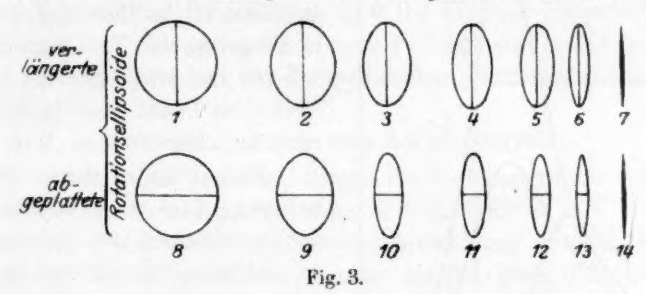


Fig. 3.

Hervorhebung der Figurenachsen dargestellt. Die Nummern der in der Tabelle angegebenen Zahlen (obere Spalte) beziehen sich auf dies Achsenverhältnis. In den Tabellen 5 und 6 sind die Absorptionskonstanten k für verschiedene Wellenlängen angegeben unter Berücksichtigung dieser verschiedenen Teilchenformen.

Tabelle 5. **Absorption kolloider Goldlösungen nach Gans.** (Verlängerte Rotationsellipsoide.)

$\frac{B}{A}$	1	2	3	4	5	6	7
	1·00	0·77	0·57	0·48	0·40	0·23	0·00
420	40·6	41·0	41·8	42·1	42·0	40·4	36·7
450	37·4	37·8	38·8	39·1	39·3	38·0	34·5
500	59·2	59·4	57·3	54·0	42·7	39·7	30·9
525	69·1	72·3	68·6	60·5	41·5	34·5	24·5
550	55·2	67·3	83·0	66·7	35·4	26·0	18·7
600	16·4	21·6	68·7	136·0	42·7	19·0	8·7
650	6·92	8·3	18·0	41·1	136·4	32·0	8·5

Tabelle 6. Absorption kolloider Goldlösungen nach Gans.
(Abgeplattete Rotationsellipsoide.)

$\frac{B}{A}$	8	9	10	11	12	13	14
	1·00	1·61	2·63	45	—	10·0	∞
420	40·6	42·4	46·4	48·3	49·7	49·5	44·9
450	37·4	39·1	43·6	45·7	47·4	47·6	43·3
500	59·2	62·2	64·0	60·0	41·6	41·4	29·5
525	69·1	82·7	87·4	75·8	42·7	36·0	22·2
550	55·2	89·0	131·5	102·9	44·3	31·0	16·6
600	16·4	29·5	126·9	262·5	77·0	31·2	12·0
650	6·92	10·5	31·0	77·7	268·0	60·6	14·2

Vergleicht man Fig. 1 und 2, so ist die Ähnlichkeit unverkennbar. Mit wachsender Teilchengrösse wird das Maximum immer steiler und verschiebt sich von $\lambda = 520\ \mu\mu$ nach längeren Wellen hin. Am steilsten ist es bei Kurve 4; bei noch grösseren Teilchen wird es wieder flacher. Ganz das gleiche Verhalten findet man in den theoretischen Kurven von Mie.

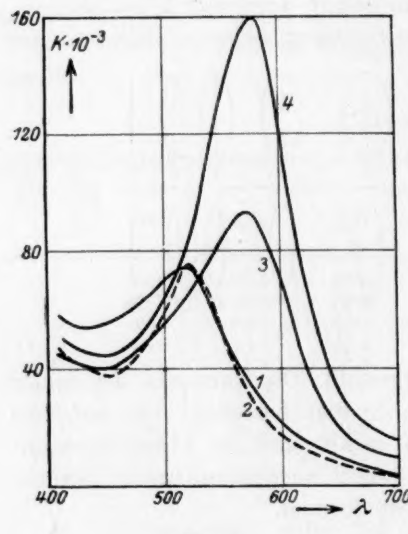


Fig. 4.

Man könnte daran Anstoss nehmen, dass die Teilchengrösse der experimentell gemessenen Goldsole nicht mit der Grösse der Teilchen übereinstimmt, die nach den Mieschen Werten den einzelnen Kurvenformen entspricht. Die Kurve *I* in Fig. 1 entspricht am ehesten einem Teilchendurchmesser von etwa 10 $\mu\mu$ und die Kurve *VI* mit einem ultramikroskopischen bestimmten Durchmesser von 111 $\mu\mu$ der von 160 $\mu\mu$. Die Durchmesser bei Mie sind also sehr viel grösser. Auf diese Unstimmigkeit wird in einem späteren Abschnitt noch etwas näher eingegangen.

Hier sei nur hervorgehoben, dass die gemessenen Kurven mit der Annahme kugelförmiger Teilchen, d. h. solchen, deren Durchmesser in allen drei Richtungen der gleiche ist, übereinstimmt. In Fig. 4 ist die gemessene Lichtabsorption von Goldsol Nr. 1 in Kurve 1 noch einmal neben der von Mie (Nr. 2) für dessen kleinste Teilchen und für zwei

von den durch Gans abgeleiteten Kurven Nr. 3 (in der Figur Kurve 3) und 10 (in der Figur Kurve 4) wiedergegeben. Man sieht, dass die Übereinstimmung mit den kugelförmigen Teilchen am besten ist. Die grössere Abweichung im violetten Teil des Spektrums dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die Miesche Kurve (Nr. 2) sich auf unendlich kleine Teilchen bezieht, während die experimentelle gemessene einem Teilchendurchmesser von 4 $\mu\mu$ entspricht. Auch ist in diesem Gebiet ($\lambda = 420$ bis 450 $\mu\mu$) die Messgenauigkeit am geringsten.

Man könnte einen Widerspruch darin sehen, dass sich aus der Lichtabsorption kugelförmige Teilchen ergeben, während nach den Versuchen von Björnståhl[1]) und Fräulein S. Berkman, J. Boehm und H. Zocher[2]) Goldsole beim Strömen doppelbrechend werden, wenn auch recht schwach. Dies lässt sich nur aus der Annahme nichtkugeliger Teilchen erklären. Dieser Widerspruch dürfte sich nach Zocher einfach in folgender Weise beheben lassen. Die Mehrzahl der Teilchen ist praktisch kugelförmig und ihr Einfluss überwiegt bei der Lichtabsorption. Ein gewisser kleiner Prozentsatz nichtkugelförmiger Teilchen genügt also, um die Doppelbrechung hervorzurufen.

3. Teilchengrösse und Lichtabsorption.

Wie schon oben erwähnt, stimmt die Teilchengrösse, wie sie sich aus der theoretischen Absorptionskurve ergibt, nicht mit der überein, die man aus der ultramikroskopischen Auszählung ableiten kann, und zwar ist die optisch gefundene grösser als die ultramikroskopisch gemessene. Dieser Mangel an Übereinstimmung rührt daher, dass die ultramikroskopisch gemessene Grösse sehr wenig sicher ist. Der wahrscheinliche Fehler liegt in der Richtung, dass auch Teilchen von kleinerem Durchmesser vorhanden sind, die mitgezählt werden. Wenige Prozente des vorhandenen Goldes in solch feiner Verteilung genügen, um die Abweichungen zu erklären.

Dies lässt sich in doppelter Weise zeigen. Es sei angenommen, dass das Sol, dem die Kurve *VI* in Fig. 1 entspricht, im Durchschnitt eine Teilchengrösse von 160 $\mu\mu$ habe, da diese am ehesten mit der entsprechenden theoretischen Kurve von Mie übereinstimmt. Es haben aber nur 89 % der Teilchen diesen Durchmesser, 10 % haben einen von 60 und 1 % einen von 40 $\mu\mu$. Berechnet man unter Zugrundelegung obiger Verteilung den Durchmesser d_0, wie er sich ultramikro-

[1]) Phil. Mag. **42**, 352 (1921); Diss. Upsala 1921.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 83 (1926).

skopisch ergibt, so gelangt man zu dem Wert $d_0 = 106\ \mu\mu$, der hinreichend mit dem bei der Zählung gefundenen Wert von 111 $\mu\mu$ übereinstimmt. Für die eben angegebene Berechnung liess sich folgende Formel ableiten

$$d_0 = \sqrt[3]{\frac{m_0}{\sum_n^{1,2\ldots} \frac{m_1}{d_1^3}}}.$$

Hierin ist m_0 die Gesamtteilchenmasse, die sich auf die verschiedenen Teilchengrössen so verteilt, dass $m_0 = \sum_n^{1,2\ldots} m_1$ wird, und $d_1, d_2\ldots$ die Teilchendurchmesser sind, die zu den Massen $m_1, m_2\ldots$ zugeordnet sind. Bei obiger Annahme über die Verteilung hat das n des Summenzeichens den Wert 3, die Teilchenmasse $m_1 = 0{\cdot}89$, $m_2 = 0{\cdot}10$, $m_3 = 0{\cdot}01$ und die zugeordneten Durchmesser $d_1 = 160\ \mu\mu$, $d_2 = 60\ \mu\mu$ und $d_3 = 40\ \mu\mu$.

Umgekehrt kann man auch für das Sol mit Teilchen verschiedener Grösse aus den Mieschen Kurven die theoretische Kurve des gemischten Sols ableiten, indem man für jeden Teilchenanteil einen entsprechenden Bruchteil der Absorption in Rechnung setzt. Das Ergebnis findet sich in Tabelle 7.

Tabelle 7.

λ	k_1	k
420	28·3	30·0
450	28·2	29·4
500	34·8	31·4
525	41·7	38·2
550	47·1	45·5
600	44·1	44·0
650	43·4	42·5

Hierin sind k_1 die derart errechneten Absorptionskonstanten und k die experimentell bestimmten. Noch deutlicher geht die Übereinstimmung aus Fig. 5 hervor. In ihr bedeuten *I* die beobachtete Kurve, *II* die nach Mie für einen Teilchendurchmesser von 160 $\mu\mu$ geltende Kurve, *III* die für das Gemisch errechnete Kurve.

Als eine Bestätigung der Annahme, dass die aus der Absorptionskurve errechnete Teilchengrösse zuverlässiger ist, als die durch Auszählung gewonnene, kann auch gelten, dass man aus der Sedimentationsgeschwindigkeit zu einer Teilchengrösse gelangt, die mit der aus der Absorption erhaltenen übereinstimmt.

Diese Versuche wurden folgendermassen angestellt. Die Sole befanden sich in Jenaer Glasröhren von 1 cm Durchmesser. Sie waren in einem Holzständer angeordnet, auf dessen Grundfläche eine Spiegelglasplatte aufgekittet war. Dieser Holzständer konnte an einer Führungsleiste entlang auf einer zweiten Glasplatte erschütterungsfrei verschoben werden, und so eine Lösung nach der anderen vor ein Kathetometer gebracht werden, mit welchem die Höhe der entfärbten Schicht bestimmt wurde. Die ganze Anordnung war erschütterungsfrei aufgestellt und mit einem Glaskasten bedeckt. Ist die Grenzebene zwischen dem oberen teilchenfreien Teil und dem unteren teilchenhaltigen Gebiet des Soles nicht verwischt, sondern klar, so besteht das Sol aus vorwiegend einer Teilchengrösse. Hierdurch erhält man ein Kriterium für die Gleichförmigkeit der dispersen Phase.

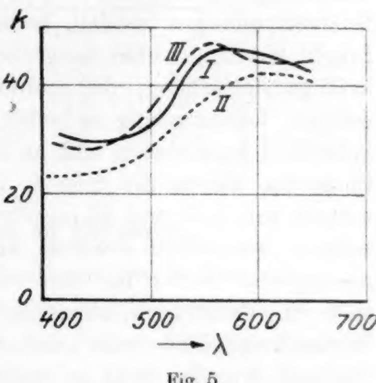


Fig. 5.

Der Teilchendurchmesser d wurde nach der Stokesschen Formel:

$$d = \sqrt{\frac{18\,\eta\,v}{(\varDelta - \delta)\,g}}$$

unter Annahme kugelförmiger Teilchen bestimmt. Hierin ist v die Fallgeschwindigkeit, g die Erdbeschleunigung, $\varDelta$ und δ die Dichten von Teilchen und Dispersionsmittel und η dessen Reibungskoeffizient. Für Sol VI ergab sich der Teilchendurchmesser zu 160·5 $\mu\mu$ in Übereinstimmung mit dem aus der Absorptionskurve abgeleiteten Durchmesser von 160·0 $\mu\mu$.

4. Änderung der Absorption bei weiterer Teilchenverkleinerung.

Aus den Berechnungen von Mie geht hervor, dass die Lichtabsorption bei sehr feinteiligen Solen unabhängig von der Teilchengrösse ist. So zeigen die von Mie errechneten Absorptionskurven für unendlich kleine Teilchen und solche mit einem Durchmesser von 20 $\mu\mu$ noch einen sehr geringen Unterschied. Hiernach müsste Gold in molekularer und kolloider Verteilung dieselbe Lichtabsorption haben, was aber sicherlich nicht der Fall ist.

Im folgenden soll die weitere Verkleinerung der Teilchen, sozusagen der Übergang von der molekularen zur kolloiden Form, experi-

mentell verfolgt werden. Durch Zusatz von Gelatine bei Herstellung der Goldsole gelang es, fast farblose, äusserst feinteilige Sole zu erhalten. Vielleicht war in diesen Solen das Gold bereits in molekularer Verteilung. Der Nachweis, dass es sich überhaupt um reduzierte Goldverbindungen handelt, konnte durch Zusatz eines Elektrolyten gebracht werden, wobei Vergröberung der Teilchen eintritt und damit kräftige Rotfärbung, die schliesslich, bei Koagulation, in Blau überschlägt. Leider gelang es bisher nicht, derartige feinteilige Sole schutzkolloidfrei herzustellen und an diesen optische Messungen auszuführen. Immerhin waren die Sole I, II und III mit einem Teilchendurchmesser von 4, 7 und 23 $\mu\mu$ für derartige Untersuchung geeignet und zeigten, wie bereits erwähnt, beträchtliche Unterschiede in der Lichtabsorption. Selbst bei den sehr feinteiligen Solen I und II ergab sich ein deutlicher Unterschied in Lage und Höhe des Maximums. Wahrscheinlich befindet sich in den nicht angelassenen farblosen Rubingläsern das Gold in molekularer Verteilung, und das Absorptionsvermögen des Goldes für diese feinste Verteilung hat sich ausserordentlich stark geändert.

Eine schöne Erklärung finden diese Abweichungen durch die Untersuchungen von Pogany[1]) und Lauch[2]) über die Änderung der optischen Konstanten an dünnen, durch Kathodenzerstäubung hergestellten, Metallspiegeln. Hierbei ergab es sich, dass die optischen Parameter Funktionen der Schichtdicken sind. Erst von gewisser Stärke an nähern sich die gefundenen Zahlen den für massive Metalle gültigen Werten. Leider haften den hierbei bestimmten optischen Werten noch gewisse Ungenauigkeiten an, da Reinheit und Konstanz in der Schichtdicke der durch Kathodenzerstäubung hergestellten Spiegel zu wünschen übrig lässt. Pogany[3]) hat mit dem von ihm bestimmten komplexen Brechungsindex des Goldes in dünnen Schichten (d) nach der Mieschen Formel die Absorptionskonstanten für Sole mit derart feinen Teilchen errechnet (Tabelle 8) und findet bei weiterer Verkleinerung bedeutende Änderungen in der Lichtabsorption derart, dass für kleine Teilchen die Kurven flacher werden.

Dieses Ergebnis stimmt mit den angeführten experimentellen Daten überein und konnte durch Messungen an mehreren feinteiligen Goldsolen bestätigt werden.

---

[1]) Ann. d. Physik **49**, 531 (1916).
[2]) Ann. d. Physik **74**, 55 (1924).
[3]) Ber. d. D. Phys. Ges. **18**, 298 (1926).

Tabelle 8. Absorptionskonstanten ($k \cdot 1^{-3}$) kolloider Goldlösungen mit sehr feinen Teilchen.

d in $\mu\mu$	λ 450	λ 500	λ 600	λ 700
1·0	—	16·6	13·0	—
1·5	16·2	31·4	31·4	27·1
3·4	35·0	44·8	44·8	14·5
9·2	44·8	58·9	58·9	12·7
12·0	46·9	67·5	67·5	6·7
23·1	52·9	62·4	62·4	10·6

III. Die Depolarisation in Goldsolen.

1. Die Depolarisation in Abhängigkeit von der Konzentration.

Bei Solen mit dielektrischen Teilchen ist die Depolarisation θ weitgehend von der Konzentration der kolloiden Phase abhängig. Erst der θ_0-Wert ist als Depolarisation eines Einzelteilchens, wie früher ausgeführt, für seine Form charakteristisch. In Solen mit metallischen Teilchen hatte man bisher keinen Einfluss der Konzentration auf die Depolarisation nachweisen können. Wie eine genaue Untersuchung an Goldsolen ergab, ist diese Änderung der Depolarisation mit der Konzentration auch bei Goldsolen vorhanden, nur ist sie bei feinteiligen Solen gering und entging bisher der Beobachtung. Mit zunehmender Teilchengrösse wird sie aber immer beträchtlicher. In dem Goldsol VI (Tabelle 1) mit einem Teilchendurchmesser von 160 $\mu\mu$ war dieser Einfluss der Konzentration auf die Depolarisation bereits sehr gross und wurde für fünf Konzentrationen bestimmt. Aus Tabelle 9 gehen die θ-Werte hervor. In Fig. 6 sind auf der Abszisse die Konzentrationen, und die zugehörigen Depolarisationen als Ordinaten eingetragen. Der hierdurch graphisch extrapolierte θ_0-Wert beträgt 0·230. An den Solen mit dielektsischen Teilchen konnte die Depolarisation eines Einzelteilchens nach der θ_0-Formel rechnerisch ermittelt werden.

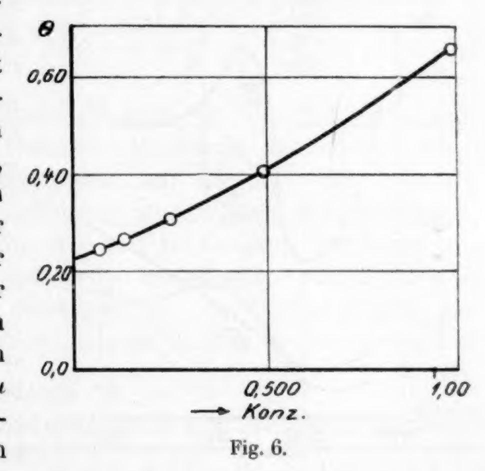


Fig. 6.

Tabelle 9. $\lambda = 600\ \mu\mu$.

Konzentration	θ	θ_0
0·0625	0·249	—
0·125	0·263	0·232
0·250	0·312	0·226
0·500	0·403	0·237
1·000	0·656	0·233

$$\theta_0 = \frac{A\,\theta_2\,(1+\frac{5}{3}\theta_1) - \theta_1\,(1+\frac{5}{3}\theta_2)}{A\,(1+\frac{5}{3}\theta_1) - (1+\frac{5}{3}\theta_2)}.$$

Diese Gleichung wurde aber nur für dielektrische Teilchen abgeleitet. Ihre strenge Gültigkeit für metallische Teilchen mag vorläufig dahingestellt sein. Durch die Messungen an Goldsol VI war es aber möglich, ihre praktische Anwendbarkeit für Sole mit metallischen Teilchen zu prüfen. Die ebenfalls in Tabelle 9 wiedergegebenen θ_0-Werte wurden nach der θ_0-Formel aus verschiedenen Konzentrationen berechnet. Sie stimmen untereinander und mit dem graphisch ermittelten θ_0-Wert gut überein. Hiernach gilt die θ_0-Formel, soweit experimentell nachweisbar, auch für Sole mit metallischen Teilchen. Dieser Befund war für die weitere Untersuchung der Goldsole sehr günstig, da so die Bestimmung von θ_0 nach dieser Formel aus zwei Depolarisationswerten θ_1 und θ_2 erfolgen konnte.

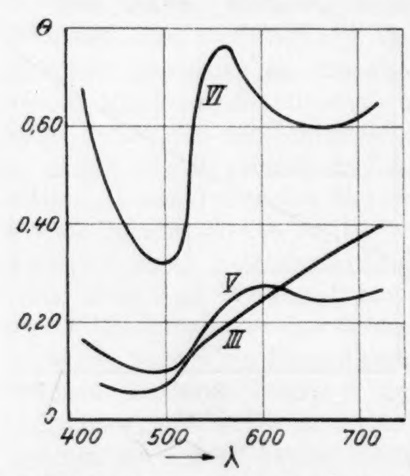


Fig. 7. Depolarisation der Goldsole III, V und VI.

2. Die Depolarisation in den einzelnen Spektralbereichen.

Bereits in Solen mit dielektrischen Teilchen ist die Depolarisation in den einzelnen Spektralbereichen verschieden. Viel ausgeprägter ist diese Erscheinung bei Goldsolen. In Fig. 7 sind die Depolarisationskurven für die Goldsole III, V und VI dargestellt. Die θ-Werte dieser und der drei anderen Sole sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Die benutzte Konzentration war die in Tabelle 1 angegebene.

Bei dieser verwickelten Form der Depolarisationskurve in Abhängigkeit von der Wellenlänge kann man die Werte nur für die ein-

Tabelle 10. Depolarisation der Goldsole I bis VI.

λ	I	II	III	IV	V	VI
420	—	—	—	—	0·160	0·659
450	—	—	0·043	0·043	0·116	0·423
500	0·046	0·045	0·060	0·057	0·093	0·318
525	0·113	0·076	0·124	0·105	0·140	0·500
550	0·143	0·012	0·179	0·156	0·209	0·753
600	0·159	0·172	0·235	0·152	0·276	0·655
650	0·172	0·227	0·308	0·159	0·242	0·605
700	—	0·297	0·370	0·170	0·248	0·629

zelnen Spektralbereiche aus den Kurven ableiten, oder mit der θ_0-Formel berechnen. Die derart gefundenen Werte finden sich in Tabelle 11.

Tabelle 11. θ_0-Werte der Goldsole I bis VI.

λ	I	II	III	IV	V	VI
450	—	—	0·037	0·025	0·080	—
500	0·0173	0·045	0·052	0·053	0·060	—
525	0·0651	0·076	0·096	0·098	0·075	—
550	0·0933	0·102	0·133	0·140	0·080	—
600	0·127	0·154	0·192	0·150	0·060	0·230
650	0·144	0·207	0·255	0·155	0·055	—
700	—	0·192	0·312	0·170	0·060	—

Überraschenderweise weichen sie auch für die Sole mit den kleinsten Teilchen stark vom Nullwert ab, obwohl nach dem vorangehenden Abschnitt die Lichtabsorption mit der Annahme übereinstimmt, dass die Teilchen kugelförmig sind. Nach den bisherigen theoretischen Entwicklungen von Mie und Gans kann dies nicht daher rühren, dass für kleine kugelförmige metallische Teilchen in unendlicher Verdünnung $\theta_0 = 0$ nicht mehr gilt. In Tabelle 12 sind die θ_0-Werte für Goldteilchen in verschiedenen Spektralbereichen und bei

Tabelle 12.

Depolarisation θ_0 ellipsoidaler Goldteilchen (nach Gans).

$\frac{B}{A}$	0·00	0·57	0·82	1·00	1·28	2·63	6·25	∞
420	0·3582	0·0467	0·0049	0·000	0·0884	0·0934	0·2053	0·3056
450	0·3787	0·0444	0·0049	0·000	0·0086	0·0945	0·2049	0·3049
500	0·7657	0·3229	0·0148	0·000	0·0206	0·1912	0·3606	0·1911
525	0·403	0·2819	0·0312	0·000	0·0351	0·2632	0·4419	0·5589
550	0·478	0·5180	0·0465	0·000	0·0236	0·2807	0·3791	0·5607
600	0·874	0·1710	0·0204	0·000	0·0179	0·0648	0·3744	0·4812
650	0·022	0·1048	0·0121	0·000	0·0098	0·0561	0·3199	0·4157.

verschiedenem Achsenverhältnis ellipsoidaler Teilchen nach der Theorie von Gans berechnet.

Wie man sieht, ist für kugelförmige Teilchen mit dem Achsenverhältnis $\frac{B}{A} = 1$, $\theta_0 = 0$.

Zur Erklärung dieses Widerspruches bleibt wohl nur die Annahme übrig, die auch oben gemacht wurde, um die Strömungsanisotropie der Sole mit dem Verhalten der Lichtabsorption in Einklang zu bringen. Man muss annehmen, dass die Mehrzahl der Teilchen kugelförmig ist und dieser Umstand sich bei der Lichtabsorption äussert. Ein gewisser kleiner Bruchteil weicht aber stark von der Kugelform ab. Dieser bedingt einmal die Strömungsanisotropie, dann aber auch die Abweichung des θ_0-Wertes von Null. Wie aus Tabelle 12 hervorgeht, liegt für abgeplattete Rotationsellipsoide das Maximum der Depolarisation im Grünen, bei einer Wellenlänge zwischen 520 und 550 $\mu\mu$, während bei verlängerten Rotationsellipsoiden sich das Maximum nach grösseren Wellenlängen verschiebt. Dies entspricht den experimentell gefundenen Werten. Aus Tabelle 11 geht hervor, dass bei den kleineren Teilchen die θ_0-Werte mit der Wellenlänge ansteigen. Das Achsenverhältnis der Teilchen $\frac{B}{A}$ würde hiernach zwischen 0·57 und 0·00 liegen. Dies entspricht stäbchenförmigen Teilchen, die den Formen 3 bis 7 der Fig. 3 entsprechen. Freilich stimmen die absoluten Werte für θ_0 nur unvollkommen mit den von der Theorie geforderten überein.

3. Farbenumschlag der Goldsole bei der Koagulation.

Die Farbenänderung der Goldsole bei ihrer Koagulation wird in der Regel damit erklärt, dass beim Zusammentreten kleinerer Teilchen zu grösseren, entsprechend der Fig. 1, S. 32 das Absorptionsmaximum sich nach dem Gelben verschiebt, die Lösung also blau wird. Diese Erscheinung schien früher nicht ganz eindeutig; einmal weil man auch feinteilige Goldsole kannte, die blau waren. Da aber durch die Untersuchungen von Thiessen und mir nachgewiesen wurde, dass die blaue Farbe dieser feinteiligen Sole auf einem Goldoxydulgehalt beruht, so fällt dieser Einwand fort.

Es könnte aber noch eine andere Ursache für die Blaufärbung der Goldsole geben. Wie Gans gezeigt hat, verschiebt sich das Absorptionsmaximum der Lösungen nach dem Gelben, sobald die Teilchen länglicher werden. Hierdurch wird ebenfalls eine Blaufärbung der Lösung bewirkt. Auf die Koagulation angewandt, würde dies be-

deuten, dass beim Zusammentreten kleine längliche Teilchen entstehen, die die Blaufärbung bewirken. Diese Hypothese liess sich durch Bestimmung der Depolarisation während der Koagulation prüfen. Zu dem feinteiligen Phosphorgoldsol (I) wurde so viel $NaCl$-Lösung zugegeben, dass der Farbenumschlag innerhalb weniger Minuten erfolgte. Die Änderung der Depolarisation mit der Zeit (t in Minuten) wurde gemessen; sie geht aus Tabelle 13 hervor.

Tabelle 13.

t	θ
0	0·1748
2	0·0996
9	0·0777
36	0·0836
166	0·0914

Würde bei der Koagulation Stäbchenbildung eintreten, so müsste die Depolarisation zunehmen, da sie aber abnimmt folgt daraus, dass die anfänglich nicht kugelförmigen Teilchen so zusammentreten, dass das entstehende Gebilde eher kugelförmiger wird. Allerdings ist die Abnahme der Depolarisation zum Teil auch auf die Verringerung der Teilchenzahl bei der Koagulation zurückzuführen. Die schliesslich eintretende Erhöhung der Depolarisation entspricht nur einer weiteren Teilchenvergröberung. Es handelt sich also nicht darum, dass die Teilchen von der Kugelgestalt abweichen, sondern um eine blosse Teilchenvergröberung.

Zusammenfassung.

Nach dem Keimverfahren wird eine Reihe von Goldsolen mit Teilchen 6 bis 160 $\mu\mu$ hergestellt und an diesen merklich gleichteiligen Solen die Lichtabsorption gemessen. Dabei wurde ausdrücklich berücksichtigt, dass die Sole möglichst reines Gold und nicht Goldoxydul enthalten.

1. Die Absorptionskonstanten stimmten weitgehend mit den von der Mieschen Theorie geforderten Werten überein, vorausgesetzt, dass man die Teilchen als praktisch kugelförmig annahm. Die Absorption der Goldsole erreicht bei mittlerer Teilchengrösse ihr Maximum.

2. Die auf Grund der Mieschen Theorie aus der Lichtabsorption folgenden Teilchengrösse weicht merklich von der auf Grund der aus der ultramikroskopischen Auszählung bestimmten ab. Dies beruht darauf, dass ein geringer Prozentsatz des vorhandenen Goldes in feiner Verteilung den mittleren Durchmesser stark fälscht. Er ist zu klein.

Ein aus der Sedimentationsgeschwindigkeit abgeleiteter Durchmesser stimmt mit dem aus der Lichtabsorption gewonnenen merklich überein.

3. In sehr feinteiligen Solen soll nach Mie die Lichtabsorption unabhängig von der Teilchengrösse sein. Experimentell wurden bei immer weiterer Teilchenverkleinerung beträchtliche Änderungen in der Lichtabsorption gefunden, die durch Abhängigkeit der optischen Konstanten von der Schichtdicke zu erklären ist.

4. Die aus den Arbeiten von Gans für die Beziehung der Depolarisation θ und der Depolarisation θ_0 eines Einzelteilchens von mir abgeleitete Formel

$$\theta_0 = \frac{A\,\theta_2\,(1 + \frac{5}{3}\,\theta_1) - \theta_1\,(1 + \frac{5}{3}\,\theta_2)}{A\,(1 + \frac{5}{3}\,\theta_1) - (1 + \frac{5}{3}\,\theta_2)}$$

konnte für Goldsole, oder allgemeiner für Sole mit metallischen Teilchen bestätigt werden.

5. Die θ_0-Werte weichen auch für kleine Goldteilchen erheblich vom Nullwert ab. Da die Gans sche Theorie dies für kleine metallische Teilchen nicht voraussehen lässt, so beruht diese Abweichung darauf, dass ein gewisser Bruchteil der Teilchen stäbchenförmig ist. Dieser Bruchteil bedingt wohl auch die von Björnstahl gefundene elektrische und die von Zocher und Fräulein Berkman beschriebene Strömungsanisotropie der Goldsole. Für die Lichtabsorption ist jedoch der grössere Anteil kugelförmiger Teilchen massgebend.

6. Der bei der Koagulation eintretende Farbenumschlag ist zunächst mit einer Abnahme des θ_0-Wertes verbunden, daraus folgt, dass bei der Koagulation nicht die Teilchen zunehmend stärker von der Kugelgestalt abweichen, sondern nur, dass sie grösser werden. Der Farbenumschlag beruht also, völlig gemäss der Mie schen Theorie, auf einer Teilchenvergröberung.

7. Es wird ein mikroanalytisches dokimastisches Verfahren zur Bestimmung des Goldoxydulgehaltes in Goldsolen ausgearbeitet. In einem Phosphorgoldsol betrug der Gehalt an Goldoxydul 1·26 %.

Für mannigfaltige Unterstützung und Anregung bei Durchführung dieser Arbeit bin ich Herrn Prof. Eitel, Freundlich und Gans zu vielem Dank verpflichtet. Ebenso danke ich Herrn Dr. Zocher bestens.

Zur Kinetik chemischer Reaktionen zwischen einer festen und einer gasförmigen Komponente, die zur Bildung komplexer Verbindungen führen.

Von

A. Predwoditelew und A. Witt.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 10. 27.)

In der vorliegenden Arbeit stellten wir uns zur Aufgabe die Gesetze des zeitlichen Verlaufes chemischer Reaktionen in heterogenen Medien (Gas, festen Körpern) aufzuklären. Die Kenntnis dieser Gesetze ist in vielen Fällen wichtig, doch ist bisher noch nicht festgestellt, in welchem Masse die Gesetze der gewöhnlichen Reaktionen hier anwendbar sind.

Ausserdem beschreiben wir eine veränderte Salvioniwage im Vakuum, die, wie wir glauben, wegen der Einfachheit ihrer Konstruktion und ihrer Empfindlichkeit in vielen Fällen gute Dienste wird leisten können[1]).

§ 1. Aus einem Stück Glas wurde ein dünner Faden gezogen; sodann wurde er auf einen bis zum schwachroten Glühen erhitzten

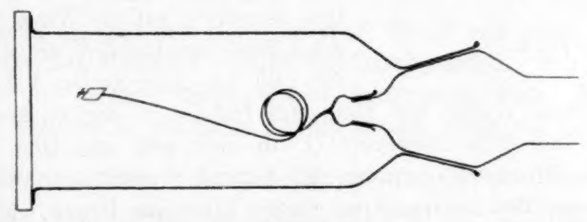


Fig. 1.

Metallzylinder in drei oder vier Ringe von 1 bis 2 cm Durchmesser spiralförmig aufgerollt. Das eine Ende der Spirale wurde festgehalten, an das andere eine kleine Glimmerschale angeklebt oder angehängt.

[1]) Von der Redaktion dieser Zeitschrift wurde uns mitgeteilt, dass eine der unseren sehr ähnliche Konstruktion bereits 1910 von M. Volmer angegeben worden ist. Dies war uns bisher nicht bekannt *Die Verfasser*.

Die Grösse der Belastung wurde nach der Senkung abgeschätzt; die letztere wurde mit Hilfe eines horizontalen Mikroskops kleiner Vergrösserung (1 × 15) an einem dünnen Quarzfaden gemessen, der am freien Ende der sich senkenden Wagenstange senkrecht zu ihr angeklebt war. Im übrigen wird die Anordnung der Wage durch die Zeichnung klargestellt. Die ganze Operation der Herstellung einer solchen Wage nimmt nicht mehr als $^1/_2$ Stunde Zeit in Anspruch. Ihre Empfindlichkeit kann leicht bis 10^{-8} g gebracht werden. Wir arbeiteten mit einer Wage mit Maximalbelastung von 0·03 g und Empfindlichkeit von $2{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ g/Skalenteil.

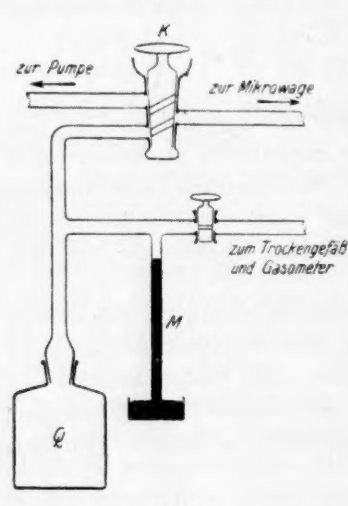


Fig. 2.

§ 2. Mit Hilfe der beschriebenen Wage wurde die Geschwindigkeit der Bildung von $CuSO_4 . 5\,NH_3$ unter verschiedenem Druck von NH_3 untersucht.

Zu diesem Zwecke wurde die Mikrowage mit einer speziellen Anordnung verbunden, welche das Gefäss mit der Mikrowage, mit dem Vakuum oder mit einem gasgefüllten Reservoir von etwa 15 Litern zu verbinden erlaubte.

Die Untersuchungen wurden folgendermassen durchgeführt: Kupfersulfathydrat wurde auf einem Sandbad bei 240° C bis zur Gewichtskonstanz entwässert; sodann wurde eine kleine Portion derselben auf die Wage rasch aufgeschüttet, der Hahn K umgedreht und die Luft bis zum vollen Vakuum ausgepumpt; dann wurde mit Hilfe des Hahnes K das Gefäss mit der Mikrowage mit dem Reservoir Q, in dem sich das Gas unter gewünschtem Druck (Manometer M) befand, verbunden. Wegen der kleinen Menge des untersuchten Stoffes blieb der Druck während des ganzen Experiments praktisch konstant. Die Versuche zeigten, dass unter diesen Bedingungen die Reaktion nicht monomolekular verläuft, wie es vielleicht zu erwarten wäre.

§ 3. Um die gewonnenen Resultate klarzustellen bedienten wir uns der folgenden Überlegung: Wir nennen die Gesamtheit der Stellen auf der Oberfläche des reagierenden Stoffes, die von noch nicht abreagierten Molekeln eingenommen sind, freie Fläche; die Gesamtheit der Stellen, die von abreagierten Molekeln eingenommen werden, ab-

reagierte Fläche. Die Zahl der Anstösse an die Oberfläche des festen Reagens in der Zeiteinheit gleich αN, wo N die Anzahl der Gasmoleküle in der Volumeneinheit bedeutet, ist ersichtlich dem Drucke p proportional. Von diesen Molekeln werden nicht alle reagieren; diejenigen, welche die abreagierte Fläche treffen, werden zurückgeworfen. Wir bezeichnen mit ε den Bruch, der den Anteil der zurückgeworfenen Moleküle charakterisiert. Es ist leicht einzusehen, dass diese Grösse ε dem Verhältnis $\frac{C}{C_0}$ gleich zu setzen ist, wo C die Konzentration des abreagierten Stoffes auf der Oberfläche, C_0 die Grenzkonzentration, zu der die Reaktion hinstrebt, bedeutet.

Im folgenden werden wir die Flächenkonzentration der Volumkonzentration gleich setzen, und deshalb bedeutet C auch diejenige Grösse, die aus dem Experiment bestimmt wurde.

Der physikalische Sinn dieser Annahme liegt darin, dass die Diffusionsgeschwindigkeit gross gegen die Reaktionsgeschwindigkeit wird, wegen der kleinen Grösse der Pulverkerne (wir arbeiteten mit Pulver, dessen Kerne die Maximalgrösse von etwa 0·1 mm besassen) ist dieses jedenfalls erlaubt.

Jetzt kann die Anzahl der in der Zeiteinheit die freie Fläche treffenden Moleküle folgendermassen ausgedrückt werden:

$$\frac{dM}{dt} = \alpha N - \varepsilon \alpha N = \alpha N(1 - \varepsilon)$$

oder

$$\frac{dM}{dt} = \frac{\alpha N}{C_0}(C_0 - C). \tag{1}$$

Gleichung (1) gibt den richtigen Wert für M nur dann, wenn die zurückgeworfenen Moleküle regulär reflektiert werden. Wir arbeiteten mit Pulver und es fand demnach eine Zerstreuung statt. Ein Bruchteil dieser zerstreuten Moleküle konnte wieder reagieren und deshalb wird die Grösse ε etwas kleiner; bezeichnen wir diese Grösse mit $\frac{C}{\gamma C_0}$, so bedeutet γ eine Grösse, die grösser als 1 ist und den Grad der Zerstreuung charakterisiert.

Jetzt kann Gleichung (1) in folgender Form geschrieben werden:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{\alpha N}{B}(B - C) \qquad B = C_0 \gamma. \tag{2}$$

Gleichung (2) würde gelten, wenn jede Molekel, welche die freie Fläche antrifft, reagiert. Es sind aber auf der Oberfläche andere Prozesse möglich, die diese Einfachheit stören.

Wir wollen uns die Sache folgendermassen vorstellen: die Moleküle, die die freie Fläche treffen und durch Gleichung (2) angegeben werden, reagieren teilweise und werden teilweise zurückgeworfen. Nun ist es klar, dass die Anzahl der abreagierten Molekeln der Zahl der freien Stellen $C_0 - C$ (es wird die Grösse der Fläche abgeschätzt) und der ganzen Anzahl der eintreffenden Molekeln, d. h. $\frac{dM}{dt}$ proportional ist.

Wir erhalten also:

$$\frac{dC}{dt} = \beta \frac{dM}{dt}(C_0 - C). \tag{3}$$

Diese Gleichung kann formal als das Gesetz der Massenwirkung auf der Fläche angesehen werden.

Gleichung (3) kann auch in folgender Form umgeschrieben werden:

$$\frac{dC}{dt} = \beta \frac{\alpha N}{B}(B - C)(C_0 - C). \tag{4}$$

Der Reflektionsfaktor β wird für zerstreuungsfähige Flächen grösser sein als für Flächen, die diese Eigenschaft nicht besitzen. Würde in der Tat jedes Molekül, das in Berührung mit der freien Fläche kommt, reagieren, so würde, wie es schon oben bemerkt war, Gleichung (2) ausreichen. Indessen reagiert nur ein Teil der durch die Gleichung (2) angegebenen Molekeln; der andere Teil wird in den Aussenraum zurückkehren. Wenn aber, wie in unserem Falle, die Fläche rauh ist, so wird ein Teil dieser zurückgeworfenen Molekeln wieder die Fläche treffen und die Möglichkeit bekommen zu reagieren. Dieser Gedanke tritt deutlicher hervor, wenn man die folgende Hypothese in Betracht zieht: Nehmen wir an, dass nur Moleküle, deren Geschwindigkeiten in einem recht schmalen Intervall liegen, reagieren, so werden diejenigen, deren Geschwindigkeiten nicht in dieses Intervall fallen, von der freien Fläche zurückgeworfen, und zwar, da man die Anstösse als nicht vollständig elastisch ansehen darf, mit einer Abnahme in Geschwindigkeit. Molekeln, deren Geschwindigkeit grösser ist als die, die zur Reaktion nötig ist, können bei der Reflektion genau so viel an Geschwindigkeit verlieren, dass ihre resultierende Geschwindigkeit in das oben angedeutete Intervall fällt; und da die Geschwindigkeiten der reflektierten Molekeln verschieden gerichtet sein können, so ist die Möglichkeit eines sekundären Zusammentreffens mit der freien Fläche nicht ausgeschlossen; und ebenfalls ist nicht ausgeschlossen eine Reaktion dieser Molekeln mit der freien Fläche. Dieser Umstand vergrössert den Wert des Faktors β.

Der Bequemlichkeit halber wollen wir den Faktor β in folgender Form darstellen: $\beta = \gamma_1 \beta_0$.

γ_1 kann ersichtlich als das Mass der Zerstreuung der freien Fläche angesehen werden.

Jetzt können wir Gleichung (4) in folgender Form umschreiben:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\beta_0 \alpha N}{C_0} \frac{\gamma_1}{\gamma} (B - C)(C_0 - C). \tag{5}$$

Setzt man die Grösse $\frac{\gamma_1}{\gamma}$ vom Druck nnd von der Konzentration unabhängig, was in gewisser Hinsicht erlaubt ist, so gibt Gleichung (5) eine interessante Folgerung: Da die Grösse N dem Druck proportional

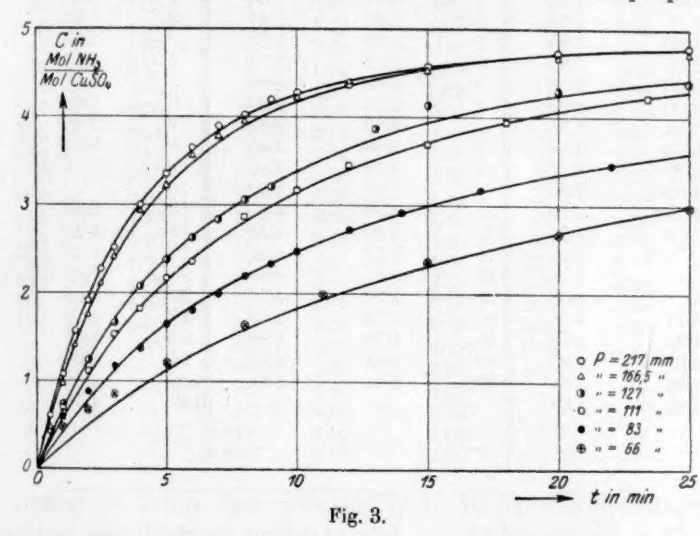


Fig. 3.

ist, so muss der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion, die durch Gleichung (5) geleitet wird, ebenfalls dem Drucke proportional sein und wird demnach durch eine Gerade, die den Koordinatenursprung durchsetzt, dargestellt. Gleichung (5) kann endgültig in folgender Form geschrieben werden:

$$\frac{dC}{dt} = qp(B - C)(C_0 - C). \tag{6}$$

§ 4. In Fig. 3 sind durch ausgezogene Kurven die Integrale der Gleichung (6) dargestellt, die explizit geschrieben, die Form haben:

$$C = \frac{C_0(1 - e^{-kt})}{1 - Ae^{-kt}}, \quad A = \frac{C_0}{B}, \quad K = qp(B - C_0).$$

Tabelle 1.

$p = 217$ mm, $t^\circ = 22.5^\circ$ C, Anfangsbelastung $1.88 \cdot 10^{-3}$ g			$p = 166.5$ mm, $t^\circ = 20.0^\circ$ C, Anfangsbelastung $2.55 \cdot 10^{-3}$ g			$p = 127$ mm, $t^\circ = 21.5^\circ$ C, Anfangsbelastung $2.18 \cdot 10^{-3}$ g		
t in Min.	$C_{exp.}$ in $\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } CuSO_4}$	$C_{theor.}$ in $\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } CuSO_4}$	t in Min.	$C_{exp.}$ in $\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } CuSO_4}$	$C_{theor.}$ in $\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } CuSO_4}$	t in Min.	$C_{exp.}$ in $\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } CuSO_4}$	$C_{theor.}$ in $\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } CuSO_4}$
0·5	0·60	0·69	0·5	0·48	0·52	0·5	0·41	0·37
1	1·08	1·24	1	0·97	1·03	1	0·72	0·69
1·5	1·56	1·57	1·5	1·40	1·44	2	1·24	1·24
2	1·90	1·93	2	1·76	1·82	3	1·65	1·69
2·5	2·27	2·30	2·5	2·12	2·16	4	2·03	2·09
3	2·50	2·56	3	2·42	2·34	5	2·38	2·37
4	2·98	2·97	4	2·94	2·86	6	2·62	2·65
5	3·34	3·35	5	3·23	3·19	7	2·83	2·88
6	3·64	3·58	6	3·53	3·45	8	3·04	3·09
7	3·89	3·82	7	3·78	3·66	9	3·21	3·25
8	4·00	3·96	8	3·95	3·90	10	—	—
9	4·18	4·15	10	4·22	4·17	13	3·86	3·76
10	4·25	4·22	12	4·40	4·35	15	4·12	3·94
12	4·35	4·41	15	4·53	4·55	20	4·28	4·21
15	4·55	4·55	20	4·67	4·68	25	4·37	4·43
20	4·71	4·68	25	4·70	4·74	30	4·53	4·52
25	4·77	4·78	30	4·75	4·81	40	4·59	4·55
30	4·83	4·78	40	4·78	4·82	50	4·64	4·70
60	4·83	4·83	50	4·84	4·84	72	4·68	4·73
90	4·86	4·83	80	4·84	4·84	100	4·68	4·73
400	4·92	4·83	—	—	—	130	4·78	4·73
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—		

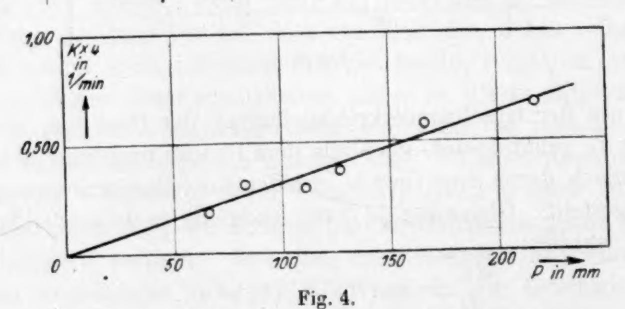


Fig. 4.

Die Kreischen, Dreiecke und Quadrate bedeuten experimentelle Angaben. Die Kurven liegen im Druckintervall von 217 bis 66 mm; bei höheren Drucken verläuft die Reaktion sehr schnell und erschwert ihre Untersuchung; bei niedrigeren Drucken verläuft sie sehr langsam

Tabelle 1.

$p = 111$ mm, $t^\circ = 20^\circ$ C, Anfangsbelastung $1{\cdot}92 \cdot 10^{-3}$ g			$p = 83$ mm, $t^\circ = 21^\circ$ C, Anfangsbelastung $2{\cdot}32 \cdot 10^{-3}$ g			$p = 66$ mm, $t^\circ = 21^\circ$ C, Anfangsbelastung $1{\cdot}86 \cdot 10^{-3}$ g		
t in Min.	$C_{\text{exp.}}$ in $\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } CuSO_4}$	$C_{\text{theor.}}$ in $\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } CuSO_4}$	t in Min.	$C_{\text{exp.}}$ in $\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } CuSO_4}$	$C_{\text{theor.}}$ in $\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } CuSO_4}$	t in Min.	$C_{\text{exp.}}$ in $\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } CuSO_4}$	$C_{\text{theor.}}$ in $\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } CuSO_4}$
1	0·73	0·62	1	0·58	0·43	1	0·48	0·27
2	1·15	1·06	2	0·87	0·80	2	0·66	0·51
3	1·52	1·47	3	1·17	1·12	3	0·84	0·72
4	1·82	1·81	4	1·36	1·39	5	1·21	1·12
5	2·16	2·12	5	1·64	1·63	8	1·63	1·57
6	2·35	2·36	6	1·80	1·87	11	1·99	1·93
8	2·86	2·78	7	1·99	2·00	15	2·35	2·30
10	3·16	3·14	8	2·19	2·19	20	2·66	2·70
12	3·45	3·45	9	2·32	2·31	25	2·96	3·00
15	3·69	3·73	10	2·48	2·46	35	3·32	3·40
18	3·94	3·94	12	2·72	2·70	55	3·80	3·89
25	4·22	4·22	14	2·92	2·88	75	4·10	4·15
28	4·34	4·40	17	3·16	3·16	95	4·30	4·31
38	4·57	4·60	22	3·44	3·44	125	4·41	4·45
58	4·68	4·78	26	3·68	3·64	185	4·53	4·60
83	4·80	4·85	30	3·84	3·76	245	4·64	4·67
03	4·86	4·86	40	4·03	3·98	305	4·69	4·70
—	—	—	50	4·17	4·17	365	4·70	4·73
—	—	—	60	4·27	4·27	425	4·75	4·75
—	—	—	90	4·42	4·50	—	—	—
—	—	—	120	4·52	4·56	—	—	—
—	—	—	240	4·60	4·60	—	—	—
—	—	—	330	4·60	4·60	—	—	—

und erschwert damit den präzisen Wert der Grenzkonzentration zu bestimmen (die Reaktion erstreckt sich auf 24 Stunden). In Tabelle 1 sind die gewonnenen numerischen Daten angegeben. In Fig. 4 ist die Gerade dargestellt, auf der die experimentellen Werte des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion als Funktion des Druckes liegen müssen.

Tabelle 2.

p	217 mm	166·5 mm	127 mm	111 mm	83 mm	66 mm
k in $\frac{1}{\text{Min.}}$	0·168	0·1445	0·0931	0·0725	0·0771	0·0465
C_0 in $\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } CuSO_4}$	4·83	4·85	4·73	4·85	4·6	4·75
B in $\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } CuSO_4}$	9·37	9·85	9·14	8·9	6·1	5·95

Ein Vergleich der theoretischen und experimentellen Daten erlaubt zu denken, dass unsere Vorstellungen nahe der Wirklichkeit entsprechen.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Mikrowage konstruiert, mit deren Hilfe die Kinetik der Reaktion zwischen festem Kupfersulfat und gasförmigem Ammoniak ($CuSO_4 + 5NH_3 = CuSO_4 5NH_3$) gemessen wurde; die Messungen wurden bei verschiedenem Druck ausgeführt; weiter wird gezeigt, dass dieser Prozess durch die Gleichung $\frac{dC}{dt} = qp(B - C)(C_0 - C)$ dargestellt wird, wo C die Konzentration des Kupferammoniakats und p den Druck bedeutet; q, B und C_0 sind Konstanten.

Moskau, I. Staatsuniversität.

Kinetik der salpetrigen Säure.

I. Einleitung und Übersicht. II. Orientierende Versuche.

Von

E. Abel und **H. Schmid.**

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 11. 27.)

I. Einleitung und Übersicht.

Es sind viele Jahrzehnte her, dass sich die ersten Beobachtungen über salpetrige Säure verzeichnet finden; schon Priestley[1]) zu Ende des vorvergangenen Jahrhunderts, Berzelius und Schönbein[2]) kannten die Unbeständigkeit wässeriger Lösungen von HNO_2, und Fremy[3]) berichtet, dass ihre Zersetzung durch Anwesenheit von eckigen Körpern, wie Glassplittern, Platinschnitzeln, Sandkörnern, Gyps, Kohle, stark gefördert wird[4]). Die Stöchiometrie dieses Zerfalles

$$3HNO_2 = H^{\cdot} + NO_3' + 2NO + H_2O \tag{1}$$

ist von Cl. Montemartini[5]) erhärtet oder wenigstens wahrscheinlich gemacht worden; von diesem rühren auch bereits die ersten Geschwindigkeitsmessungen her, so dass die Bemühungen um Erkundung der Salpetrigsäurekinetik fast ein Menschenalter zurückreichen. Die wichtigste Beobachtung Montemartinis ist die, dass Anwesenheit von Stickoxyd den Zerfall merklich beeinflusst, ihn verzögert; den Zerfall selbst hält er in bezug auf HNO_2' für monomolekular, sieht sich jedoch veranlasst, unter gewissen (hohen) Konzentrationen von salpetriger Säure für ihn noch eine zweite Reaktion verantwortlich zu machen, nämlich die Umsetzung

$$HNO_2 + HNO_3 = 2NO_2 + H_2O,$$

ein Vorgang, der, wie wir sehen werden, in der Tat eine bedeutsame Rolle spielt, allerdings in ganz anderer — geradezu entgegengesetzter — Richtung als dies damals vermutet wurde. Auch die Gegenreaktion,

---

1) „Experiments and observations on different kinds of air", I, 383.

2) Pogg. Ann. **40**, 382 (1837).

3) Compt. rend. **70**, 61 (1870).

4) Vgl. auch C. F. Schönbein, loc. cit.

5) Acc. Lincei Roma, [IV], **6**, II, 263 (1890); [V], **1**, I, 63 (1892).

Bildung von salpetriger Säure beim Einleiten von Stickoxyd in Salpetersäure, wurde von Montemartini untersucht und der Bestand eines Gleichgewichtes zwischen den in Betracht kommenden Komponenten festgestellt, wie ein solcher in gewissem Sinne freilich schon Priestley vorgeschwebt hatte. In den kinetischen Belangen nicht wesentlich weiter führen Untersuchungen von L. Marchlewski[1]), denn dass z. B. „durch einen CO_2-Strom ein Teil des in der ursprünglichen Lösung vorhandenen Stickstoffes in Form von Stickoxyd fortgerissen wird", war im Wesen schon von Montemartini gefunden worden. Fast gleichzeitig wurde der Zerfall von HNO_2 einer ausführlichen Untersuchung durch V. H. Veley[2]) unterzogen, ohne dass durchsichtige Ergebnisse zu erreichen waren; hiernach wäre die Reaktion in bezug auf HNO_2 im Wesen zweiter Ordnung, wobei ausserdem das Verhältnis der Gehalte von Salpetersäure und salpetriger Säure noch massgeblich sein sollte; mit Abnahme dieses Verhältnisses steige die Geschwindigkeit; das vorerwähnte Gleichgewicht suchte Veley durch Einleiten von NO in Salpetersäure zu erreichen.

Im weiteren Umfange wurde die Frage nach Kinetik und Gleichgewicht von A. W. Szaposhnikow[3]) aufgenommen; er bestätigte den Einfluss der Gegenwart indifferenter Körper, wie Glas und Sand, und untersuchte in Kenntnis der eigentümlichen Wirkung indifferenter Gase die Geschwindigkeit der HNO_2-Zersetzung in NO-Atmosphäre, wobei er ein einigermassen bimolekulares Reaktionsbild erhielt; seine wesentlichen Bemühungen galten der Bestimmung der Gleichgewichtslage, die er der Grössenordnung nach festzusetzen vermochte; er bemerkt, dass dieses Gleichgewicht von der HNO_2-Seite her durch Schütteln beschleunigt wird und auch von der NO-Seite her erreichbar ist, in welch letzterem Falle er Bildung von N_2O_4 und andeutungsweise eine Art anfänglicher Verzögerung der Einwirkung wahrnimmt; gewisse Unstimmigkeiten werden auf Rechnung der Gegenwart von Salpetrigsäureanhydryd gesetzt. — Die Untersuchung von G. Lunge und E. Berl[4]) über die Reduktion von Salpetersäure zur Salpetrigsäurestufe trägt, so wertvoll sie ist, zur Kinetik dieses Vorganges nichts Wesentliches bei.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **1**, 368 (1892); **2**, 18 (1892) **5**, 88 (1894); Ber. d. D. Chem. Ges. **24**, 3271 (1891); B. Liljenstern und L. Marchlewski, Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 288 (1894).

[2]) Chem. News **66**, 175, 200, 215, 225 (1892); Proc. Roy. Soc. **52**, 27 (1892); siehe auch P. T. Austen, Amer. Chem. Journ. **11**, 172 (1889); Chem. News. **59**, 208 (1889).

[3]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **32**, 275 (1900); **33**, 506 (1901).

[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 859 (1906).

War bisher die Geschwindigkeit der NO-Entwicklung beim HNO_2-Zerfall rein chemisch interpretiert worden, so suchte sie M. Trautz [1]) rein physikalisch zu deuten; er hält die gemessene Geschwindigkeit lediglich bedingt durch die des Entweichens von Stickoxyd aus der übersättigten Lösung, während sich der chemische Vorgang an sich unmessbar schnell abspiele. Dieser Deutung widerspricht A. Jacob [2]); er misst zunächst dem Zerfall der salpetrigen Säure in Anhydrid nach der Gleichung

$$2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O$$

als Begleitvorgang neben jenem unter NO-Entwicklung besondere Bedeutung zu [3]): so weit die Reaktion unter NO-Entbindung verlaufe, sei ihr chemischer Ablauf zeitlich verfolgbar und zwar reagiere HNO_2 in dritter Ordnung; mit Annäherung an das Gleichgewicht, das Jacob für verschiedene Temperaturen zu erreichen versuchte, mache sich die Gegenreaktion verzögernd bemerkbar; die heterogene Natur der gesamten Umsetzung bedinge allerdings ein starkes Vorwalten physikalischer Einflüsse (Rührung, Gefässform) auf die Geschwindigkeit. Nachdem bald hiernach das HNO_3-HNO_2-Gleichgewicht — wenigstens, wie wir heute sagen würden, für eine ionale Konzentration — von G. N. Lewis und A. Edgar [4]) genauer ermittelt worden war, wandte sich H. Liebmann [5]) neuerlich der Kinetik der salpetrigen Säure zu, die trotz der vielfachen Bearbeitung noch eine ganze Reihe fraglicher Punkte aufwies. Auch Liebmann macht für deren Zerfall die beiden letztgenannten Parallelreaktionen verantwortlich und studierte insbesondere den Einfluss eines durchgesandten Stickstoffstromes auf deren Ablauf; die NO-Entwicklung erleide mit Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit eine Geschwindigkeitsvermehrung; der Zerfall selbst aber sei in strömenden Gasen nicht mehr trimolekular; die Reaktion scheine vielmehr in Anlehnung an die Befunde von Montemartini [6]) und Veley [7]) während ihres Ver-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 513 (1904).

[2]) „Das Verhalten von salpetriger Säure in Wasser." Diss. Dresden 1911.

[3]) Vgl. auch F. Foerster und J. Blich, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 2018, insbes. S. 2025, (1910). — Überhaupt spielt die von uns behandelte Reaktion eine wesentliche Rolle in den wichtigen Untersuchungen über das Verhalten nitroser Gase, die aus dem Dresdner Laboratorium stammen; vgl. F. Foerster und M. Koch, Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 2161, 2209 (1908); F. Foerster, Th. Burchhardt und E. Fricke, Zeitschr. f. angew. Chem. **33**, 113, 122, 129 (1920).

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 292 (1911); vgl. auch E. Briner und E. L. Durand, Compt. rend. **155**, 582, 1495 (1912).

[5]) „Beiträge zur Kenntnis der salpetrigen Säure." Diss. Dresden 1914.

[6]) Loc. cit.

[7]) Loc. cit.

läufes ihre Ordnung zu erniedrigen, derart, dass sie bei einer zwischen 2 und 3 gelegenen einsetzt und sich über Bimolekularität der Monomolekularität nähert; er sucht den Mechanismus des Vorganges durch Annahme zweier tautomerer Formen der salpetrigen Säure zu erklären.

Einen glatt oder vorwiegend monomolekularen Gang der Salpetrigsäurezersetzung glaubten P. Ch. Rây, M. L. Dey und I. Ch. Ghosh[1]) festgestellt zu haben, während A. Klemenc und F. Pollak[2]) ihre Befunde mehr im Sinne von M. Trautz[3]) diskutieren: nach diesen Forschern ist der geschwindigkeitbestimmende Vorgang der des Entweichens des Stickoxyds aus der Lösung, also ein Diffusionsphänomen; der primäre chemische Prozess bestehe in spotanem Zerfall der HNO_2-Molekel in ihre Bausteine NO und OH; die in bezug auf HNO_2 monomolekulare Zersetzungsgeschwindigkeit folgt aus der Proportionalität zwischen salpetriger Säure und NO-Druck; die Geschwindigkeit der Zersetzung wächst mit wachsender Gasdurchleitungsgeschwindigkeit, ausserdem auch mit wachsender Salpetrigsäurekonzentration. Demgegenüber[4]) halten K. B. Mukerji und N. R. Dhar[5]) an dem homogenen Charakter der Reaktion fest; die Unterschiedlichkeit der Geschwindigkeit in offenen und geschlossenen Gefässen führen sie auf den Einfluss des Stickoxyds als des „Verzögerers dieser Zersetzung" zurück und machen eine Anzahl von Katalysatoren namhaft, die — im positiven oder negativen Sinne — die Geschwindigkeit gleichfalls verändern; auch der Temperatur-[6]) und Lichteinfluss wird untersucht.

Im Zuge, das gesamte Problem auf etwas breiterer Basis aufzunehmen, hat schliesslich der eine von uns in Gemeinschaft mit D. Harasty[7]) eine vorbereitende Studie über den Verlauf der Salpetrigsäurebildung aus Salpetersäure und durchströmendem Stickoxyd unternommen, die als charakteristisches Merkmal der unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen auch in ihrer Kinetik heterogenen Reaktion ihre Autokatalyse durch ihr Reaktionsprodukt, die salpetrige Säure, sichergestellt hat; diese Autokatalyse setzt sich aus einer positiven und einer

[1]) Journ. Chem. Soc. London **3**, 413 (1917).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 150 (1922).

[3]) Loc. cit.

[4]) Siehe auch F. Pollak, Zeitschr. f. anorg. Chemie **143**, 143 (1925); ferner W. Reinders und S. J. Vles, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **44**, 1 (1925); vgl. ferner P. Askenasy, E. Elöd und H. Zieler, Zeitschr. f. anorg. Chemie **162**, 161 (1927).

[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 255 (1925); vgl. auch N. R. Dhar, Zeitschr. f. anorg. Chemie **144**, 289 (1925).

[6]) Vgl. auch P. Ch. Rây, M. L. Dey und J. Ch. Ghosh, loc. cit.

[7]) E. Abel und D. Harasty, Zeitschr. f. anorg. Chemie **139**, 1 (1924).

negativen autokatalysierenden Komponente zusammen; die Geschwindigkeit ist im übrigen der $H^{\cdot}$- und der NO_3'-Konzentration symbat und wird durch Sulfat verzögert; wir kommen auf diese Ergebnisse noch an späterer Stelle zurück.

Die nach Abschluss unserer Arbeit erschienene kurze Veröffentlichung von Th. W. Taylor, E. W. Wignall und I. Fr. Cowley[1]) diskutiert den Bestand einer von Temperatur und Druck abhängigen „kritischen Konzentration", oberhalb derer die Zersetzung schnell erfolgen solle, und unterhalb derer der Zerfall annähernd monomolekular sei; im übrigen führen die Ergebnisse über die bisher bekannten nicht wesentlich hinaus.

Man erkennt, dass es wohl wenige Reaktionen geben dürfte, die so vielfach untersucht worden sind, wie der Zerfall der salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickoxyd, und dass sich trotzdem die Kinetik dieser wichtigen und merkwürdigen Umsetzung bisher der Blosslegung hartnäckig entzogen hat. Fragt man sich, welchem Umstand diese ungewöhnliche Sachlage zugeschrieben werden mag, so liegt ihre Ursache nunmehr, wo — wie die nachfolgenden Mitteilungen zeigen dürften — die Klarstellung erfolgt ist, wohl deutlich genug zutage: es ist die eigenartige Rolle des Reaktionsprodukts, und zwar sowohl beim Links-Rechts- als beim Rechts-Links-Verlaufe, die die obwaltende Gesetzmässigkeit verdeckte und so lange verdecken musste, als nicht auch jeweils bezüglich dieser Komponente wohldefinierte Verhältnisse geschaffen waren. Freilich konnte diese Erkenntnis nur auf Grund recht mühsamer und weitausholender Erfahrungen gewonnen werden.

Diese Untersuchungen, die nunmehr nach mehrjähriger Bearbeitung abgeschlossen vorliegen, und über die im folgenden berichtet werden soll, haben, wie vorweggenommen sei, zu dem Ergebnisse geführt, dass für die Kinetik der salpetrigen Säure ausschliesslich die Kinetik der Reaktion zwischen Stickstofftetroxyd und Wasser verantwortlich ist: das Zeitmass des Salpetrigsäurezerfalles wird wesentlich durch das Zeitmass der Hydrolyse von N_2O_4

$$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_2 + H^{\cdot} + NO_3',$$

das Zeitmass der Salpetrigsäurebildung (aus HNO_3 und NO) lediglich durch das Zeitmass der Umsetzung von salpetriger Säure und Salpetersäure

$$HNO_2 + H^{\cdot} + NO_3' \rightarrow N_2O_4 + H_2O$$

bestimmt.

[1]) Journ. Chem. Soc. London **1927**, 1923.

Es zerfällt daher HNO_2 nach der Differentialgleichung

$$-\frac{d(HNO_2)}{dt} = \varkappa [N_2O_4]^{1)};$$

von allen übrigen Reaktionspartnern, wie von HNO_2, NO_2', $H^{\cdot}$, NO_3', NO, ist der Zerfall primär unbeeinflusst. Wohl aber steht sekundär N_2O_4 mit den Partnern HNO_2 und NO in dem sich unmessbar schnell einstellenden Gleichgewichte

$$4HNO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + 2NO + 2H_2O$$

mit der Gleichgewichtskonstante

$$\frac{[N_2O_4]p_{NO}^2}{[HNO_2]^4} = \Gamma,$$

woraus für die allein geschwindigkeitbestimmende Konzentration von N_2O_4

$$[N_2O_4] = \Gamma \frac{[HNO_2]^4}{p_{NO}^2}$$

folgt. Demnach lautet die Geschwindigkeitsgleichung des Salpetrigsäurezerfalles mit der Bruttoreaktion

$$3HNO_2 \rightarrow H^{\cdot} + NO_3' + 2NO + H_2O \tag{1a}$$

$$-\frac{d(HNO_2)}{dt} = k_1 \frac{[HNO_2]^4}{p_{NO}^2},$$

wo

$$k_1 = \varkappa \Gamma.$$

Die Reaktion ist somit proportional der vierten Potenz der salpetrigen Säure (soweit dieselbe undissoziiert vorliegt) und verkehrt proportional dem Quadrate des Stickoxyddruckes: sie ist also in bezug auf ihr Reaktionsprodukt NO (in hohem Grade) negativ autokatalytisch; insbesondere diese letztere eigentümlich funktionelle Stellung des NO ist es, die der Kinetik der salpetrigen Säure ihr Gepräge verleiht, und sie war es hauptsächlich, die der Aufklärung dieser Kinetik besonderen Widerstand entgegengesetzt hat.

Der Geschwindigkeitskoeffizient k_1 steigt leicht mit steigender ionaler Konzentration.

Was die gegenläufige Reaktion[2])

$$H^{\cdot} + NO_3' + 2NO + H_2O \rightarrow 3HNO_2 \tag{1b}$$

---

[1]) Runde Klammerung bedeutet hier wie im folgenden die analytische Gesamtkonzentration (in g-Molen [g-Formelgewichten] pro Liter), eckige Klammerung die tatsächliche Konzentration der betreffenden Molekülgattung (in denselben Einheiten).

[2]) An der experimentellen Durcharbeitung dieser Reaktion hat sich Herr S. Babad werktätig beteiligt.

betrifft, so bildet sich HNO_2, vollends im Sinne des der N_2O_4-Hydrolyse gegenläufigen Umsatzes, nach der Differentialgleichung

$$+\frac{d(HNO_2)}{dt} = k_2[HNO_2][H^{\cdot}][NO_3'];$$

von allen übrigen Reaktionspartnern, insbesondere von NO — wenn dieses nur reichlich genug dargeboten ist — ist die Bildung unbeeinflusst. Die Reaktion ist somit in bezug auf ihr einziges Reaktionsprodukt positiv autokatalytisch, wie dies Abel und Harasty[1]) schon qualitativ erwiesen haben.

Zusammengehalten mit dem oben Gesagten liegt hier der merkwürdige Fall vor, dass in der Richtung, die zu dem Partner führt, die Reaktion von diesem Partner abhängig ist, hingegen in der Richtung, die diesen Partner enthält, von diesem unabhängig ist.

Der Geschwindigkeitskoeffizient k_2 sinkt leicht mit steigender ionaler Konzentration.

Im allgemeinen treten wegen der „Mittellage" des Gleichgewichtes beide gegenläufigen Richtungen kinetisch in Erscheinung. Die allgemeine Differentialgleichung für Zerfall und Bildung der salpetrigen Säure lautet daher:

$$\mp\frac{d(HNO_2)}{dt} = \pm k_1\frac{[HNO_2]^4}{p_{NO}^2} \mp k_2[HNO_2][H^{\cdot}][NO_3'].$$

Der Quotient der Geschwindigkeitskoeffizienten gibt die Gleichgewichtskonstante K der in Rede stehenden Reaktion

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{[HNO_2]^3}{[NO_3'][H^{\cdot}]p_{NO}^2} = K,$$

und zwar numerisch in voller Übereinstimmung mit den bislang vorliegenden Gleichgewichtsdaten. Die Bestätigung des Gesetzes, dass die thermodynamische Gleichgewichtskonstante gleich ist dem Verhältnisse der — kinetisch unabhängig ermittelten — Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden gegenläufigen Partialreaktionen hat sich bisher nicht allzu häufig erbringen lassen; die hier untersuchte Reaktion liefert einen willkommenen Beleg hierfür. Die erwähnte (gelinde) Abhängigkeit der beiden Koeffizienten von der ionalen Konzentration spiegelt sich natürlich in der Gleichgewichtskonstante wieder; sie sinkt (und zwar wegen des gleichsinnigen Einflusses von Zähler und Nenner nicht unerheblich) mit steigender ionaler Konzentration.

War auf diese Weise Kinetik und Mechanismus der Salpetrigsäurereaktion blossgelegt, so erscheint hiermit auch Kinetik und Mechanismus

[1]) Loc. cit.

der — gleichfalls viel untersuchten — **Salpetersäurereaktion**, des Oxydationsvorganges mittels HNO_3 unter NO-Entbindung, der Aufklärung zugänglich. Das entstehende Stickoxyd muss nach (1b) und nach dem für (1b) aufgefundenen kinetischen Gesetze HNO_2 bilden, und diese ist es, die oxydiert. Ist R das bruttogemäss von HNO_3 zu oxydierende Reduktionsmittel und schematisieren wir die oxydierende Nettoreaktion durch die (Brutto-)Gleichung

$$2HNO_2 + R \rightarrow RO + 2NO + H_2O$$

mit dem Geschwindigkeitsansatze

$$\frac{d(NO)}{dt} = -\frac{d(HNO_2)}{dt} = 2\frac{dR}{dt} = \varphi([HNO_2], [R], \ldots)^{1)},$$

so bestimmt sich die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges der Oxydation durch HNO_3, etwa gemessen an dem entwickelten NO, aus der Superposition der geschilderten beiden Teilvorgänge

$$2(H^{\cdot} + NO_3' + 2NO + H_2O \rightarrow 3HNO_2) \qquad (\alpha)$$

$$3(2HNO_2 + R \rightarrow RO + 2NO + H_2O) \qquad (\beta)$$

$$\overline{2H^{\cdot} + 2NO_3' + 3R \rightarrow 3RO + 2NO + H_2O,}$$

d. i. in Verfolg der nun bekannten Kinetik des erstgenannten Teilvorganges zu

$$\frac{d(NO)}{dt} = \varphi([HNO_2], [R], \ldots) + \frac{2}{3}k_1\frac{[HNO_2]^4}{p_{NO}^2} - \frac{2}{3}k_2[HNO_2][H^{\cdot}][NO_3'],$$

wobei sich die Konzentrationen (als Funktion der Zeit) aus den beiden simultanen Differentialgleichungen

$$+\frac{d_\alpha(HNO_2)}{dt} = k_2[HNO_2][H^{\cdot}][NO_3'] - k_1\frac{[HNO_2]^4}{p_{NO}^2},$$

$$-\frac{d_\beta(HNO_2)}{dt} = \varphi([HNO_2], [R], \ldots)$$

berechnen.

Für den **stationären** Zustand, der dadurch gekennzeichnet ist, dass sich dauernd ebensoviel HNO_2 bildet als zersetzt, der also der Bedingung unterworfen ist,

$$\frac{d(HNO_2)}{dt} = \frac{+d_\alpha(HNO_2) + d_\beta(HNO_2)}{dt} = 0,$$

wird $k_1\frac{[HNO_2]_s^4}{p_{NO}^2} - k_2[HNO_2]_s[H^{\cdot}][NO_3'] = -\varphi([HNO_2]_s, [R], \ldots),$

[1]) Die Ermittlung von φ für verschiedene R wird im hiesigen Institute durchgeführt; zur Publikation dürfte zunächst eine Arbeit des einen von uns (H. S.) für $R = J'$ gelangen.

aus welcher Stationaritätsbedingung jene HNO_2-Konzentration ($[HNO_2]_s$) folgt, die in die diesfalls geltende (sehr viel einfachere) Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d(NO)}{dt} = \frac{1}{3}\varphi([HNO_2]_s, [R], \ldots)$$

einzuführen ist. Da $[HNO_2]_s$ von p_{NO} abhängig ist, so muss auch die Geschwindigkeit der Oxydation durch Salpetersäure vom Stickoxyddruck, also auch von allen, das Entweichen des gasförmigen Reaktionsproduktes beeinflussenden experimentellen Massnahmen abhängig sein. Diese wohl überraschende Folgerung gibt gleicherweise der Kinetik der Salpetrigsäure wie der der Salpetersäure ihr charakteristisches Merkmal[1]).

---

[1]) Eine weitere Folgerung aus der hier dargelegten Kinetik der Salpetersäure sei schon an dieser Stelle gezogen. Ist obige Reaktion β katalysierbar, so ist im Sinne des erörterten Mechanismus die bewirkte Beschleunigung mit einem Absinken des stationären HNO_2-Niveaus verbunden, was hinwiederum Verzögerung zur Folge haben muss; der Katalysator bremst sich also automatisch ab, eine Erscheinung, die — über das HNO_3-Gebiet hinaus — sich bei geeigneter Konzentrationenabhängigkeit der bezüglichen Geschwindigkeiten überhaupt dort wird bemerkbar machen können, wo eine intermediär sich ausbildende, in ein stationäres Konzentrationsniveau tretende Molekülgattung geschwindigkeitmitbestimmend ist; manch aufgefundenes Optimum von Katalysatorwirksamkeit mag auf solchen Mechanismus zurückzuführen sein. Diese eigenartigen Verhältnisse seien für HNO_3 an einem in seiner mathematischen Formulierung besonders einfachen Fall näher erörtert. Ist für Oxydation eines R durch Salpetersäure (in schematischer Darstellung) der Teilvorgang $N_2O_4 + 2R \rightarrow 2RO + 2NO$ geschwindigkeitbestimmend — für NO_2 als geschwindigkeitbestimmende Molekülgattung werden die Formeln etwas komplizierter —, wobei sich dieser Teilvorgang mit dem ausserordentlich schnell sich einstellenden Gleichgewichte (vgl. oben)

$$4HNO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + 2NO + 2H_2O,$$

wieder zu

$$2HNO_2 + R \rightarrow RO + 2NO + H_2O$$

zusammensetzt, so wird

$$\varphi = \gamma[R]^2\frac{[HNO_2]^4}{p_{NO}^2},$$

und daher im stationären Zustande

$$k_1\frac{[HNO_2]_s^4}{p_{NO}^2} - k_2[HNO_2]_s[H^{\cdot}][NO_3'] = -\gamma[R]^2\frac{[HNO_2]_s^4}{p_{NO}^2},$$

folglich

$$[HNO_2]_s = \sqrt[3]{\frac{k_2[H^{\cdot}][NO_3']}{k_1+\gamma[R]^2}p_{NO}^2},$$

woraus sich für die Geschwindigkeit der Oxydation nach dem Schema

$$2HNO_3 + 3R \rightarrow 3RO + 2NO + H_2O$$

$$\frac{d(NO)}{dt} = -\frac{2}{3}\frac{dR}{dt} = \frac{1}{3}\gamma[R]^2\sqrt[3]{p_{NO}^2\left\{\frac{k_2[H^{\cdot}][NO_3']}{k_1+\gamma[R]^2}\right\}^4}$$

Die Untersuchungen, die zu den vorstehenden Ergebnissen geführt haben, und die sich über einen erheblichen Zeitraum erstreckten, sollen in mehreren Abschnitten zur Publikation gelangen; wir teilen die Mitteilungen über die Kinetik der salpetrigen Säure in die Kapitel: Orientierende Versuche (II), Kinetik des Salpetrigsäurezerfalles (III), Kinetik der Salpetrigsäurebildung (IV) und Kinetik der Gesamtreaktion (V). Diesen Mitteilungen werden Arbeiten über die Kinetik der Oxydation durch Salpetersäure und durch salpetrige Säure (gegenüber As_2O_3, SO_2, J' usw.) folgen.

II. Orientierende Versuche.

Aus der kurzen historischen Übersicht in I dürfte hervorgehen, dass innerhalb des Wechsels der Befunde und Deutungen, wie ihn hier die Literatur in fast einzigartiger Weise offenbart, vielleicht überhaupt nur das eine Moment als gesichert gelten konnte, dass Entfernung des Reaktionsproduktes NO die Reaktionsgeschwindigkeit — sozusagen beliebig — zu steigern vermag; dies haben insbesondere die Untersuchungen von A. Klemenc und F. Pollak[1]) ausser Zweifel gesetzt. Welche Rolle aber dieses Stickoxyd spielt, wieso die Ordnung in bezug auf HNO_2 je nach den Versuchsbedingungen in — man möchte sagen — fast beliebiger Lage gewonnen werden konnte, welchen Einfluss die Gegenreaktion ausübt, welchem Gesetz diese letztere unterworfen ist, das alles lag noch durchaus im Unklaren. Es war uns von vornherein kaum zweifelhaft, dass eine Klärung nur über Aufdeckung dieser eigentümlichen Funktion des Stickoxyds zu führen vermochte, wobei es uns im Interesse einer ökonomischen Arbeitsweise rätlich schien, vorerst nicht so sehr der quantitativen als der qualitativen Seite dieses Zusammenhanges nachzugehen. So lautete denn die Vorfrage: Auf welche Weise liesse sich die geschwindigkeitmitbestimmende Rolle des Stickoxyds blosslegen, und in welcher Art der Wirksamkeit ist dieselbe zu suchen?

ergibt. Ist nun γ im Wege des Zusatzes eines Katalysators (bruttogemäss) variabel, so geht, wie man aus dieser Geschwindigkeitsgleichung unmittelbar erkennt, die Geschwindigkeit (bei sonst unveränderten Bedingungen) in ihrer Abhängigkeit vom Katalysatorgehalt durch ein Maximum, d. h. mit zunehmender Konzentration des Katalysators wandelt sich dieser aus einem zunächst positiven in einen negativen Katalysator. Dies aber ist gerade das, was A. Klemenc und F. Pollak in einer interessanten experimentellen Untersuchung über die Oxydation der arsenigen Säure durch Salpetersäure bei Gegenwart von Merkuriionen gefunden haben (Zeitschr. f. anorg. Chemie 115, 131 (1921); eine ausführliche Publikation über diesen Oxydationsvorgang an Hand der hier entwickelten Theorie wird folgen.

[1]) Loc. cit.; vgl. auch A. W. Szaposhnikow.

Zur Herausschälung dieser Wirksamkeit schien es uns vor allem angezeigt, im Hinblick auf etwaige, Reaktion (1) begleitende Parallelvorgänge diese Reaktion vorerst nicht an Hand des entwickelten Stickoxyds und auch nicht an Hand der jeweils vorhandenen salpetrigen Säure zu diskutieren, welch beide Partner z. B. auch an der Anhydrisierungsreaktion (vgl. S. 57), sei es mittelbar, sei es unmittelbar, bebeteiligt wären, vielmehr an Hand jener Komponente, die wohl ausschliesslich zu Lasten von (1) geht, d. i. des $H^{\cdot}$-Ions. Hierfür eignete sich die NO_2'-Bestimmung von W. M. Fischer und N. Steinbach[1]) ganz vorzüglich; denn diese liefert nicht eigentlich den analytischen Gehalt an NO_2', sondern primär die Gesamtazidität abzüglich der HNO_2-Azidität, also gerade das, was uns zu wissen not tat. Die Methode beruht bekanntlich darauf, dass Nitrit nach bemessener Ansäuerung, also HNO_2, durch Methylalkohol verestert, der Ester durch einen Luftstrom verjagt und die rückbleibende Säure titriert wird; die Differenz des Säuretiters gibt den analytischen Gehalt an NO_2'. Da die Autoren diese Methode gerade auch für quantitative Trennung von salpetriger und Salpetersäure ausgearbeitet haben, war sie für unseren Fall besonders brauchbar. Freilich waren einige Voraussetzungen zu prüfen; vor allem musste die Veresterung schnell genug vor sich gehen, um als Stoppungsvorgang für (1) zeitlich definierte Werte zu geben; es zeigte sich, dass, wenn nur Methylalkohol reichlich genug zugesetzt wird und die Vertreibung des Esters durch einen inerten Gasstrom — in unserem Falle durch Stickstoff — in schnellem und ununterbrochenem Zuge erfolgt, diese Bedingung voll erfüllt ist; diese beiden Massnahmen sind geeignet, bei noch so raschem Einfliessen der HNO_2-Lösung in die methylalkoholische Vorlage, Fehler zu vermeiden, die davon herrühren könnten, dass während der Bestimmung ein Rest der salpetrigen Säure sich der unmittelbaren Veresterung entzöge und durch Zerfall nach (1) HNO_3 lieferte; dank der genannten Vorkehrungen wird offenbar das Estergleichgewicht schnell genug so weitgehend nach der Esterseite verschoben, dass praktisch die gesamte salpetrige Säure sofort der beabsichtigten Umsetzung verfällt.

Da dieser Bestimmung von $H^{\cdot}$ bzw. von HNO_3 unter Umständen noch eine solche von HNO_2 (durch $KMnO_4$) angereiht werden sollte, so ergab sich eine Apparatur, wie sie in Fig. 1 skizziert ist. Ein geräumiger (etwa 4 Liter fassender) Rundkolben K stand mit 2 Büretten B_1 und B_2 in Verbindung, die ein Probenehmen unter N_2-Atmosphäre

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 78, 134 (1912).

gestatteten. Der Kolben selbst enthielt ausser dem Gas-Zu- und -Ableitungsrohr einen Rührer *R*, der in den abschliessenden Schliff mittels Quecksilberglocke eingesetzt war, ferner einen Aufsatz *A*, dazu be-

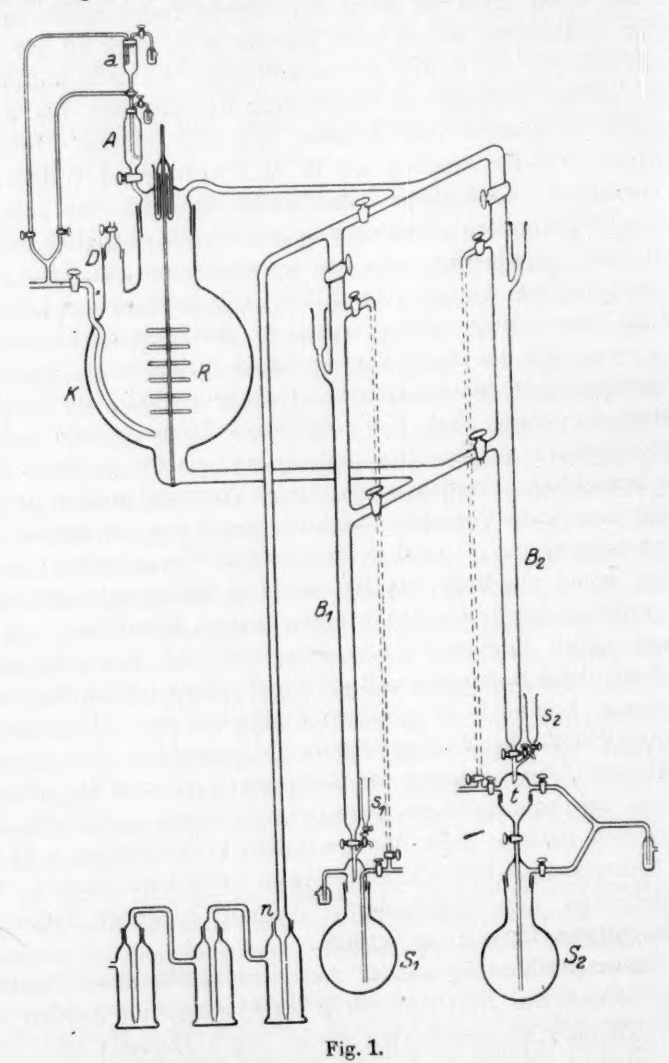


Fig. 1.

stimmt, die Reaktion durch Zufliessenlassen einer bekannten Menge Schwefelsäure zu der im Kolben befindlichen Nitritlösung auszulösen; zum Nachwaschen der Säure mit einer gemessenen Menge Wasser

diente ein zweiter kleiner Aufsatz *a*. Für das Abfüllen von Lösungsanteilen in die Büretten unter Luftausschluss sorgte eine Reihe von Hähnen, deren spezielle Betätigung durch Führung der Gasleitungen und durch die apparaturlichen Details gegeben war. Sowohl die für $H^{\cdot}$- wie die für HNO_2-Bestimmung entnommenen Proben, deren Volumen in den Büretten *B* abgelesen wurden, flossen aus diesen direkt und ohne mit Luft in Berührung zu kommen, in die betreffenden, mit der geeigneten Vorlage beschickten und mit N_2 gefüllten Analysenkolben S_1 und S_2, die mittels Glasschliffe an die Büretten angeschlossen waren; für Nachwaschung der Büretten unter N_2-Atmosphäre war Vorsorge getroffen; die zu Gefässen erweiterten Ansätze s_1 und s_2 dienten zum Nachspülen der untersten Bürettenteile. — Über die Bestimmung von $H^{\cdot}$ in S_1 unter Vertreibung der salpetrigen Säure als Methylester wurde das Erforderliche bereits gesagt. Die HNO_2-Bestimmung erfolgte nach der von A. Klemenc[1]) angegebenen, sehr genauen Methode in S_2; nach Stoppung der Reaktion durch dort befindliche Lauge, Vertreibung des in der Probe gelösten Stickoxyds durch Stickstoff und (schwacher) Evakuierung des von der Bürette abgetrennten Kolbens wurde durch den Trichter *t* Schwefelsäure und Permanganat eingelassen und der Überschuss an letzterem nach halbstündigem, von häufigem Umschwenken begleitetem Stehen mittels H_2O_2 zurücktitriert. — Der zum Füllen der gesamten Apparatur verwendete Bombenstickstoff war durch Überleiten über glühendes Kupfer von Sauerstoff befreit. Soweit die Atmosphäre im Reaktionskolben nicht Stickstoff, sondern Stickoxyd sein sollte, wurde letzteres nach Thiele[2]) aus Natriumnitrit und salzsaurer Ferrosulfatlösung dargestellt und durch Kalilauge und Schwefelsäure gereinigt. Der Kolben sowie eine vorgeschaltete Waschflasche, die das einzuleitende Gas behufs Temperatur- und Wasserdampfausgleiches zu passieren hatte, standen im Thermostaten (25° C).

Die Reagenzien waren durchwegs Kahlbaumscher oder Merckscher Herkunft, stets die reinsten Präparate. Der NO_2'-Gehalt des (etwas feuchten) Natriumnitrits wurde gesondert ermittelt; gelöst wurde in aus Jenaer Glasgefässen doppelt destilliertem Wasser.

Zunächst galt es, in Richtung von (1a) und zwar bei ruhender[3])

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **61**, 448 (1922).

[2]) Lieb. Ann. **253**, 246 (1889); vgl. L. Moser, „Die Reindarstellung von Gasen". Ferd. Encke, Stuttgart **1920**, S. **87**.

[3]) Lediglich zur Durchmischung der Komponenten wurde während der ersten Minuten nach Auslösung der Reaktion mechanisch oder durch Gaseinleitung gerührt.

Lösung unter N_2-Atmosphäre das Ausmass der Reaktion (1) festzustellen. Zu diesem Behufe wurden unter sonst übereinstimmenden Bedingungen schwefelsaure Nitritlösungen einerseits an Hand von $H^\cdot$ (= HNO_3), andererseits an Hand von HNO_2 zeitlich verfolgt; soweit (1) vor sich geht, muss jeweils $+3\Delta(\overline{H^\cdot}) = -\Delta(HNO_2)$[1] sein; Tabelle 1 (Fig. 2) zeigt an einem willkürlichen Beispiel ($(NaNO_2) = 0.410$; $(H_2SO_4) = 0.205$), dass diese Beziehung im ganzen Verlaufe so gut wie vollkommen erfüllt ist, dass also unter diesen Umständen so gut wie ausschliesslich Reaktion (1) vor sich geht, ohne dass fassbare Nebenreaktionen[2]) mit im Spiele sind. Derartige Versuche erwiesen sich im übrigen als streng reproduzierbar.

Tabelle 1.

t in Minuten	$\Delta(\overline{H^\cdot}) = \Delta(NO'_3)$	$3\Delta(\overline{H^\cdot})$ (Methode Fischer-Steinbach)	$-\Delta(HNO_2)$ (Methode $KMnO_4$)	$\frac{-\Delta(HNO_2)}{\Delta(H^\cdot)}$[3])
15·5	0·02975	0·0893	—	3·29
20·5	—	—	0·0905	
32·5	0·04012	0·1204	—	3·15
36	—	—	0·1265	
53	0·04740	0·1422	—	3·12
56	—	—	0·1477	
80	0·05685	0·1705	—	3·05
82	—	—	0·1734	
112.5	0·06530	0·1959	—	—
140	0·07050	0·2115	—	3·00
142.5	—	—	0·2109	
169·5	0·07500	0·2250	—	2·93
172·5	—	—	0·2195	

Mittel: 3·05
theor.: 3·00[4])

Ist demnach unter diesen Bedingungen Stöchiometrie zwischen HNO_2 und HNO_3 (3 : 1) durchaus vorhanden, so ist dies — scheinbar — in bezug auf die Stöchiometrie zwischen HNO_2 und NO (3 : 2) nicht der Fall. In Fig. 2 findet sich auch die NO-Kurve eingetragen, wie sie bei Wiederholung des letztgenannten Versuches, aber unter Verfolgung allein an Hand des entweichenden NO erhalten wurde:

[1]) Bezüglich Klammerung vgl. S. 60. $(\overline{H^\cdot}) = (H^\cdot)$ minus HNO_2-$H^\cdot$.

[2]) Vgl. hierzu etwa G. N. Lewis und M. Randall, „Thermodynamik und freie Energie chemischer Substanzen"; übersetzt von O. Redlich; Wien-Leipzig, J. Springer, 1927, S. 524.

[3]) Jeweils bezogen auf zwei möglichst nahegelegene Zeiten.

[4]) Bzw. — vgl. Anm. [3]) — ein klein wenig grösser als 3·00.

zu diesem Zwecke wurde das während der Reaktion entweichende Gas am Ausgang des Gasentbindungsrohres (bei n; Fig. 1) über mit Stickstoff gesättigtem Wasser unter Zwischenschaltung einer Paraffinölschichte aufgefangen. Die $\frac{3}{2}\Delta(NO)$-Kurve sollte mit der $\Delta(HNO_2)$-Kurve zusammenfallen[1]; demgegenüber liegen die beiden Kurven weit auseinandergerückt, mit einem — bei ungefähr parallelem Verlaufe — gegenseitigen Abstande von etwa 85 Millimolen $\frac{3(NO)}{2}$, so dass hier pro Liter Reaktionslösung etwa 57 Millimole NO nicht zur Entwicklung gelangten. Da in Hinblick auf die oben festgelegte Teilstöchiometrie kein Zweifel besteht, dass auch zwischen HNO_2 und NO die

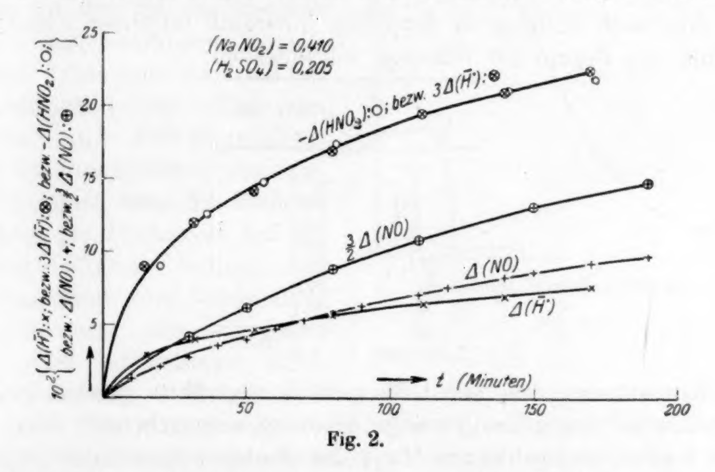


Fig. 2.

Stöchiometrie 3:2 voll gewahrt ist[2]), so bedeutet dies, dass diese 57 Millimole NO/l in der Lösung verblieben sind, gegenüber nicht ganz 2 Millimolen, die unter den betreffenden Verhältnissen (1 Atm., 25° C) der stabilen Löslichkeit entsprechen, dass also eine ganz ausserordentliche **Übersättigung** an NO platzgreift. Das im Übersättigungszustande befindliche NO lässt sich im übrigen direkt ermitteln, und so im Zusammenhalt mit einer gleichzeitigen HNO_2-Bestimmung auch die NO-Stöchiometrie unmittelbar nachweisen, indem man zu irgendeinem Zeitpunkte die Reaktion durch Lauge stoppt und nun aus der alkali-

[1]) Die beiden Versuche sind allerdings in Hinblick auf die nicht ganz gleichen Volumenverhältnisse, bedingt durch die jeweiligen Entnahmen bei dem einen derselben, nicht streng identisch (vgl. unten), doch ist dieser Unterschied hier unwesentlich.

[2]) Vgl. weiter unten.

schen Lösung das in ihr gelöste NO durch Rührung austreibt; und da es nicht uninteressant ist, einen Überschlag zu gewinnen, wie relativ langsam dieser NO-Rest auch bei geeigneter Durchrührung entweicht, so seien einige diesbezügliche Daten in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

$$(NaNO_2) = 0{\cdot}4095$$

$$(H_2SO_4) = 0{\cdot}2100$$

Nach 25 Minuten: $-\Delta(HNO_2)$: . . . . . . $83{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$

$\Delta(NO)_{\text{entw.}}$: . . . . . $29{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$

mithin $(NO)_{\text{gelöst}}: \left(\frac{2 \cdot 83{\cdot}4}{3} - 29{\cdot}9\right) \cdot 10^{-3} = 25{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$,

die sich nach vollzogener Stoppung innerhalb folgender Zeiten, gerechnet von Beginn der Rührung, entwickelten:

t Minuten	$\Delta(NO) \cdot 10^3$
1	11·6
2·5	15·1
4	18·1
5	19·8
20	22·1
25	22·8
30	23·1
45	23·5 } 25·2
Löslichkeit	1·7 }

Man erkennt, dass selbst für stark durchgerührte, geschweige denn für ruhende Lösung das jeweilige Volumen entweichenden Stickoxyds kein irgend brauchbares Mass des Reaktionsfortschrittes ist, dass aber andererseits zwischen $-\Delta(HNO_2)$ und $\Delta(NO)_{\text{gesamt}}$ exakte Stöchiometrie besteht. In Zusammenhalt mit früher Gesagtem muss eine solche natürlich auch zwischen $\Delta(\overline{H}^{\cdot})$ bzw. $\Delta(NO_3')$ und $\Delta(NO)_{\text{ges.}}$ herrschen, und ein Versuch ($(HNO_2) = 0{\cdot}10$), bei welchem wir praktisch gleichzeitig $\Delta(\overline{H}^{\cdot})$ und alles entstandene NO ermittelten, macht diese Stöchiometrie unmittelbar augenscheinlich:

$\Delta(\overline{H}^{\cdot})$	$\Delta(NO)_{\text{ges.}}$	$\frac{\Delta(NO)_{\text{ges.}}}{\Delta(\overline{H}^{\cdot})}$
0·0177	0·0339	1·91
	theor.:	2·0.

Die Anreicherung von NO in der Lösung gibt sich besonders deutlich unter Versuchsbedingungen kund, unter denen praktisch Konstanz aller Reaktionspartner mit alleiniger Ausnahme des (ers

entstehenden) NO vorliegt; erfasst man die Geschwindigkeit möglichst nahe dem Reaktionsbeginn, so erkennt man, wie mit der einsetzenden Anreicherung regelmässig eine sehr ausgeprägte Herabminderung der Reaktionsgeschwindigkeit symbat geht, deren Ausmass durch Fig. 3 (□) ($(HNO_2) = 0{\cdot}10$; $(H_2SO_4) = 0{\cdot}05$) illustriert sein mag[1]).

Die in Rede stehende, natürlich wohlbekannte, doch nun in ihrem Umfang erfasste Übersättigungserscheinung liess uns einerseits die viel erörterte[2]) Beobachtung wiederholen, dass feste Fremdkörper die Übersättigungsgrenzen wesentlich herabzudrücken vermögen[3]), führte andererseits aber auch zu der für die Technik der Reaktionsverfolgung wesentlichen Erkenntnis, dass die Geschwindigkeit von (1 a) von Form und Füllungsinhalt des Reaktionsgefässes nicht unabhängig ist; denn die Einflussnahme des Stickoxyds auf die Geschwindigkeit bedingt ihre Abhängigkeit vom Grade ihrer Übersättigung; diese hinwiederum wird mitbestimmt durch das Verhältnis zwischen Flüssigkeits- und Gasraum, sowie durch die dem Gasraum jeweils dargebotene Oberfläche. So sind es in erheblichem Masse apparaturliche, vielfach unreproduzierbare Details,

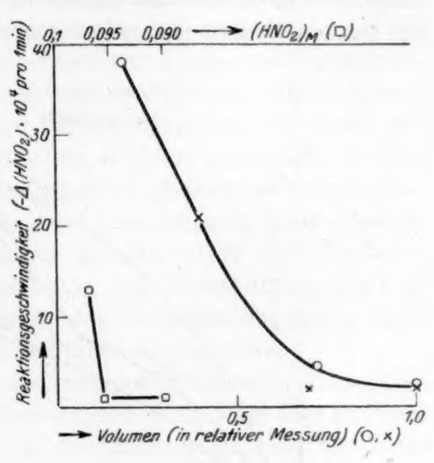


Fig. 3.

---

[1]) Dass dieser Effekt reell ist und nicht etwa durch Unsicherheit von Differenzbestimmungen vorgetäuscht wird, wurde sichergestellt. Auch einem allfälligen, durch die Vermischung der Komponenten etwa bedingten Wärme- bzw. Temperatureinfluss ist dieser Effekt nachgewiesenermassen nicht zuzuschreiben.

[2]) Vgl. die historische Übersicht.

[3]) Der Stutzen D (vgl. Fig. 1) erlaubte die Anschnürung von mit weitbohrigen Hähnen versehenen Gefässen, die mit Glaskugeln oder dergleichen gefüllt waren, und deren Entleerung nach K mittels einer geeigneten Füllvorrichtung im N_2-Strom erfolgen konnte. — In Hinblick auf die auslösende Wirkung von Körpern mit stark entwickelter Oberfläche erschien uns die Frage wichtig, ob nicht etwa eine solche Wirksamkeit an den Gefässwänden des Reaktionskolbens selbst eine gewisse Inhomogenität der Lösung zur Folge habe, die sich besonders in ruhender Lösung bemerkbar machen müsste, aber auch trotz Rührung und Gasdurchleitung nicht ganz aufgehoben zu werden brauchte; dahin abzielende Versuche fielen negativ aus.

die bei den bisherigen Untersuchungen für die fragliche Geschwindigkeit mit verantwortlich waren und an der Vielfältigkeit der erhaltenen Ergebnisse Schuld tragen. In unserem Falle wirkte sich diese Sachlage insbesondere dahin aus, dass die Geschwindigkeit von Zahl und Menge der Einzelentnahmen merklich, aber je nach dem Flüssigkeitsstande im bauchigen Rundkolben K naturgemäss in sehr unübersichtlicher Weise beeinflusst war, doch stets in dem Sinne, dass, unter sonst unveränderten Bedingungen, starke relative Volumabnahmen mit starken Reaktionsbeschleunigungen verbunden waren; und dies ist

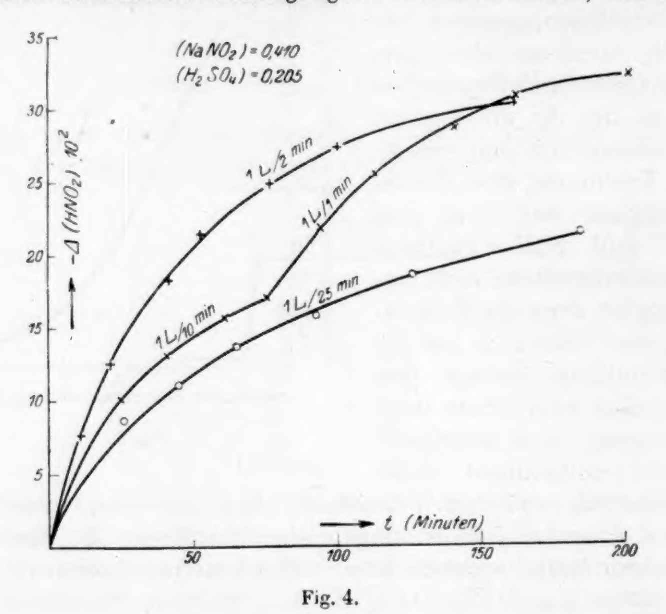


Fig. 4.

durchaus einleuchtend; denn die mit Volumverkleinerung Hand in Hand gehende Vergrösserung des Verhältnisses zwischen Oberfläche und Inhalt erleichtert auf dem Wege beschleunigter Diffusion den Ausgleich des Stickoxyds zwischen übersättigter Lösung und Atmosphäre. Fig. 3 mag diese Verhältnisse veranschaulichen; für zwei, unter verschiedentlichen Entnahmen durchgeführte Versuche ($(HNO_2)_{\text{im Mittel}}$ = etwa 0·08) findet sich die Geschwindigkeit als Funktion des jeweiligen Volumens (in relativer Messung) aufgetragen; die Geschwindigkeit steigt schliesslich auf den nahezu 20fachen Betrag ihres Anfangswertes, unbeschadet dessen, dass die HNO_2-Konzentration hierbei sinkt, was an sich mit einer sehr bedeutenden Geschwindigkeitsabnahme verbunden wäre

(vgl. Publikation III), so dass die an verkleinertes Volumen geknüpfte tatsächliche Beschleunigung in Wirklichkeit noch viel grösser ist als durch die Figur ersichtlich wird.

Nicht nur in ruhendem, auch in bewegtem bzw. gasdurchströmtem System ist im allgemeinen NO-Übersättigung mit ihren Folgeerscheinungen vorherrschend. Wohl das unmittelbarste Anzeichen hierfür ist der Umstand, dass bei Durchleiten von Stickoxyd konstanten Druckes die Reaktionsgeschwindigkeit durchaus nicht unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ist, was doch notwendig der Fall sein müsste, wenn sich zwischen Lösung und Gasraum Verteilungsgleichgewicht einstellte, sondern dass sie mit letzterer stark variiert (vgl. Fig. 4). Unter sonst identischen Verhältnissen übt z. B. Ersatz von etwa Stickstoff durch Stickoxyd gleichen Druckes geringeren Einfluss aus als Wechsel in der Durchströmungsgeschwindigkeit des betreffenden Gases; Aufhebung oder Verringerung der Übersättigung wirkt eben in ihrem Bruttoverhalten gewissermassen autokatalytisch auf NO-Nachbildung, also auch auf Wiederausbildung von Übersättigung, und es vermag, wie aus den später mitzuteilenden Befunden notwendig folgt, der eine Strömungseffekt den anderen nicht auszugleichen[1]).

Diesen Störungen gegenüber, die eine aufschlussreiche Reaktionsverfolgung unter den genannten Bedingungen doch wohl sehr in Frage stellen, tritt jene Erscheinung, die in der Literatur als ganz besonders einblickwidrig geschildert wird, immerhin einigermassen zurück: der Verflüchtigungsverlust. Unsere Versuchsanordnung erlaubte, diesen durch Zusammenhalt zugeordneter Bestimmungen von $\Delta(\overline{H}^{\cdot})$ und $-\Delta(HNO_2)$ unmittelbar zu bestimmen. Fig. 5 (in gleichem Massstabe und mit gleicher Bezeichnungsweise wie Fig. 2) zeigt in dem jeweiligen Kurvenabstand $-\Delta(HNO_2) - 3\Delta(\overline{H}^{\cdot})$, in welchem Ausmasse solche Verflüchtigung bei einem Gehalt von 0·4 HNO_2 und einer Durchströmungsgeschwindigkeit von etwa 36 Liter NO pro Stunde vorhanden ist[2]).

Fassen wir alle diese Erfahrungen zusammen, so ist zu sagen, dass, solange nicht jede Stickoxydübersättigung ausgeschlossen

---

[1]) Bei der eigentümlichen Wechselwirkung zwischen Flüssigkeits- und Gasraum haben wir auch untersucht, ob ein Abschluss der Lösung gegen die Atmosphäre, etwa in Form einer Paraffinölschicht, unter sonst gleichen Umständen von Einfluss wäre; es ist dies nicht der Fall.

[2]) Eine detailliertere Ermittlung des Verflüchtigungsverlustes von salpetriger Säure ist Gegenstand einer im hiesigen Institute durchgeführten, bereits fertiggestellten Arbeit, die demnächst zur Publikation gelangt.

bleibt, das entwickelte Stickoxyd, und soweit Gasdurchströmung in Betracht kommt, auch die Abnahme an salpetriger Säure kein Mass des Fortschritts der Reaktion (1a) ist; diese ist vielmehr unter diesen Umständen lediglich an der Zunahme des (analytischen) $H^{\cdot}$- bzw. NO_3'-Gehalts verfolgbar. Aber auch unter solcher Weise geeigneter Reaktionsverfolgung ist der Reaktionsfortschritt, solange nicht jede Stickoxydübersättigung ausgeschlossen bleibt, ganz unkontrollierbaren Zufälligkeiten[1]) ausgesetzt, die

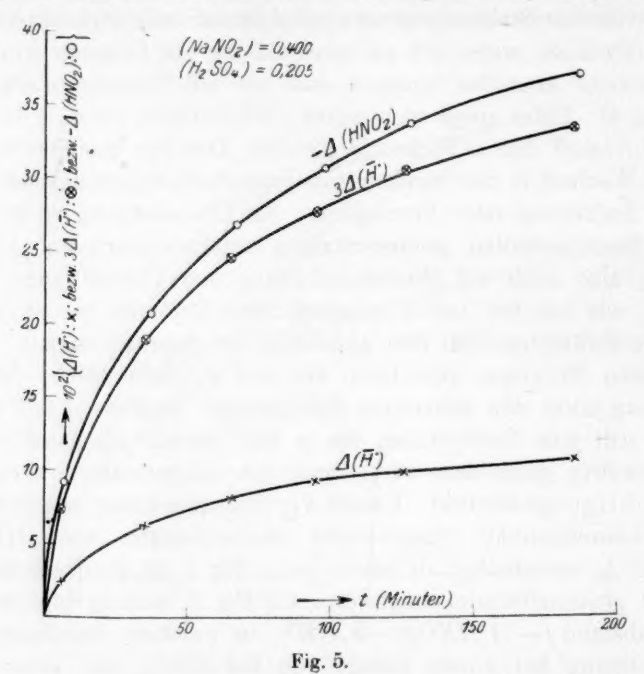


Fig. 5.

einen Einblick in die Kinetik von (1a) vollends verwehren. Durch Gas-, sei es auch durch NO-Durchströmung Verteilungsgleichgewicht zwischen Lösungs- und Gasraum herstellen bzw. Stickoxydübersättigung aufheben zu wollen, scheint vergebliches Bemühen zu sein. Bei Ausschaltung von Übersättigung hinwiederum ist für Verfolgung des Reaktionsfortschritts unter Ausschluss von Gasdurchströmung jede der Komponenten, im Falle dieser letzteren jede mit Ausnahme der salpetrigen Säure, prinzipiell gleichberechtigt.

[1]) Nur unter ganz extremen Bedingungen ist eine gewisse Reproduzierbarkeit zu erwarten; vgl. Mitteilung V.

Dies etwa sind für den Salpetrigsäurezerfall die Reaktionsmerkmale, deren Kenntnis uns wesentlich erschien, bevor wir an die Beobachtung der Kinetik selbst herantraten. Für die gegenläufige Reaktion (1b), die Salpetrigsäurebildung aus Stickoxyd und Salpetersäure, wurde entsprechend Vorbereitendes bereits durch die Studie von E. Abel und D. Harasty[1]) erbracht, aus der sich als wesentlichste Voraussetzung für einen Erfolg die Bedingung ergab, die durch den Eingriff eines gasförmigen Partners an sich heterogene Reaktion in kinetischem Belange homogen zu gestalten.

Um die Versuchsbasis geeignet schaffen zu können, blieb nun noch die Vorfrage, in welcher Art der Wirksamkeit die Einflussnahme durch die in Rede stehende Übersättigung an dem Reaktionsprodukt Stickoxyd zu suchen wäre. Als „Ort" dieser Wirksamkeit käme zunächst, wie ja auch wiederholt vermutet wurde, die Gegenreaktion in Betracht, die sich mit Annäherung an das Gleichgewicht geltend machen muss. Diese Mutmassung kann geprüft werden: Wählt man die Reaktionsbedingungen derart, dass dieses Gleichgewicht möglichst extrem zu liegen kommt, dann müsste, falls ausschliesslich von der Gegenreaktion der NO-Einfluss stammte, dieser unter solchen Verhältnissen in steigendem Masse zurücktreten bzw. ganz verschwinden. Solch extreme Gleichgewichtslage wird insbesondere dann erreicht, wenn salpetrige Säure in Gegenwart von Nitrit zerfällt. Denn da es dann, wie wohl von vornherein kaum zweifelhaft erschien, die (Brutto-)Reaktionenfolge

$$3\,HNO_2 = H^{\cdot} + NO_3' + 2\,NO + H_2O \quad (1)$$

$$H^{\cdot} + NO_2' = HNO_2$$

$$2\,HNO_2 + NO_2' = NO_3' + 2\,NO + H_2O \quad (1^*)$$

ist, die zu (1*) führt, wobei kinetisch massgeblich offenbar nur (1) sein konnte, so war hier die Möglichkeit gegeben, die HNO_2-Zersetzung bei so weitgehend rechtsständigem Gleichgewichte durchzuführen, dass eine allfällige Wirksamkeit der Gegenreaktion notwendig zurücktreten, also der Partialdruck an NO in der lastenden Atmosphäre unmassgeblich werden musste. Für die Gleichgewichtskonstante von (1*) ergibt sich als Produkt aus der Gleichgewichtskonstante von (1)[2]) und der Dissoziationskonstante von HNO_2[3])

[1]) Loc. cit.

[2]) G. N. Lewis und A. Edgar, loc. cit.; wir geben die Konstante an dieser Stelle bloss grössenordnungsgemäss; vgl. Mitteilung V.

[3]) M. Schümann, Ber. d. D. Chem. Ges. **33**, 527 (1900); A. A. Blanchard, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 681 (1902); E. Bauer, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 223 (1906); P. Ch. Rây, M. L. Dey und J. Ch. Ghoch, loc. cit.; A. Klemenc und F. Pollack, loc. cit.; vgl. auch W. Reinders und S. J. Vles, loc. cit.

$$K^* = \frac{[HNO_2]^2[NO_2']}{[NO_3']p_{NO}^2} \doteq 2 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-4} \doteq 1 \cdot 10^{-5},$$

eine Grössenordnung, die, insbesondere bei Vorlage eines erheblichen NO_2'-Überschusses, hinlängliche Rechtslage des Gleichgewichts verbürgt. Dass indessen die Reaktionsgeschwindigkeit[1] auch unter solchen Bedingungen vom NO-Druck stark abhängig ist, zeigt Fig. 6, die zwei Versuche mit $(HNO_2) = 0{\cdot}025$, $(NO_2') = 0{\cdot}31$ wiedergibt, wobei für ununterbrochenen Bestand des Verteilungsgleichgewichts zwischen Lösung und Gasraum durch sehr kräftige Schüttelung Sorge getragen war und im Gasraum der NO-Druck das eine Mal auf rund 0·5, das andere Mal auf rund 0·3 Atm. gehalten wurde. Das Gleichgewicht liegt im ersten Falle bei etwa 99%igem Aufbrauch der salpetrigen Säure, im zweiten Fall naturgemäss noch extremer, so dass die stark verschiedentliche Geschwindigkeit dieser beiden Versuche die Möglichkeit widerlegt, dass die Rolle des NO (ausschliesslich) in der Gegenreaktion zu suchen wäre; NO muss vielmehr unmittelbar geschwindigkeitmitbestimmende Komponente des HNO_2-Zerfalls sein.

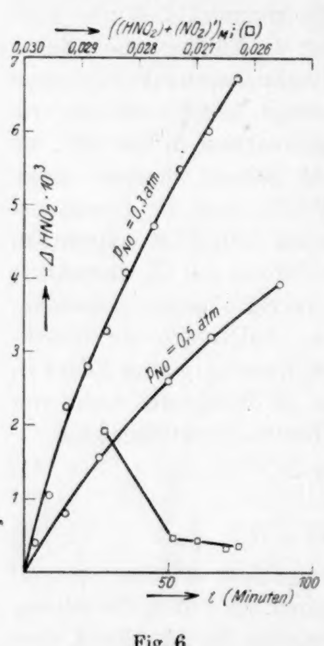


Fig. 6.

Demgemäss lassen sich, wie uns eine Reihe von Versuchen zeigte, ebenso wie HNO_2-, so auch $HNO_2—NaNO_2$-Lösungen durch Sättigung mit NO von Atmosphärendruck vor Zerfall einigermassen schützen, während in gleicher Zeit unter sonst gleichen Bedingungen, aber in N_2-Atmosphäre sich ein sehr erheblicher Anteil zersetzt. Auch der S. 71 Fig. 3 beschriebene starke Geschwindigkeitsabfall in ruhender, NO-freier Lösung lässt sich gleicherweise auch bei Gegenwart von Nitrit feststellen, sofern man nur das erste Reaktionsstadium zu erfassen vermag; vgl. Fig. 6 (□) $((HNO_2) = 0{\cdot}02$, $(NO_2') = 0{\cdot}01$, $(NO_3') = 0{\cdot}02$, $(SO_4'') = 0{\cdot}01)$.

[1] Natürlich Messung an geeignetem Mass vorausgesetzt; siehe S. 74.

Soweit glaubten wir unsere orientierenden Versuche führen zu sollen; sie hatten uns zu der Feststellung geführt, dass einerseits nur bei vollkommenem Ausschlusse zeitlicher und örtlicher Übersättigung an NO und andererseits nur bei Homogenisierung der $NO-NO_3'$-Reaktion ein Einblick in die beiderseitige Reaktionskinetik zu gewärtigen wäre, und dass in der Richtung, in der NO Reaktionsprodukt ist, dieses Reaktionsprodukt an dem Mechanismus des bezüglichen Umsatzes beteiligt sein müsse. Nun erst erschien uns die Bahn frei, mit Aussicht auf Erfolg an die eigentliche Ermittlung der beiderseitigen chemischen Kinetik heranzutreten; hierüber werden die Mitteilungen III bis V berichten.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

Über Korrosionserscheinungen.

12. Mitteilung[1]): Über den vermeintlichen Widerspruch zwischen der „katalytischen“ Wirkung des Silbers bei der Auflösung des Zinks in Säuren und seiner Stellung in der Überspannungsreihe.

Von

A. Thiel und J. Eckell.

(Eingegangen am 30. 11. 27.)

Nachdem wir zuerst über die Anwendung der Methode der Kombination getrennter Metallelektroden zur Lösung des Problems der „katalytischen“ Fremdmetallwirkung bei der Auflösung von Metallen berichtet hatten[2]), haben M. Centnerszwer und M. Straumanis eigene Versuche[3]) mit einer im Prinzip gleichartigen Versuchsanordnung[4]) mitgeteilt.

Die Ergebnisse lassen erkennen, dass die Vermeidung früherer grundsätzlicher Fehler in der Versuchsanordung, auf die wir verschie-

[1]) Diese Mitteilung wird mit einigen vorangegangenen Veröffentlichungen über verwandte Gegenstände zu einer fortlaufanden Reihe von Arbeiten mit gleichem Obertitel zusammengefasst, nachdem das Gebiet der Korrosionserscheinungen allgemein stärkere Beachtung gefunden und die Entwicklung zu einem abgerundeten Sondergebiete wissenschaftlicher und technischer Forschung durchgemacht hat. Weitere Mitteilungen werden folgen. Bisherige Veröffentlichungen (noch ohne den gemeinsamen Obertitel): 1. Mitteilung: A. Thiel, Münsterische Sitzungsberichte **1909**, II, 79; 2. Mitteilung: A. Thiel und K. Keller, Zeitschr. f. anorg. Chemie **68**, 220 (1910); 3. Mitteilung: A. Thiel, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 460 (1914); 4. Mitteilung: A. Thiel, Marburger Sitzungsber. **1920**, 1; 5. Mitteilung: A. Thiel, Ber. d. D. Chem. Ges. **53**, 1052 (1920); 6. Mitteilung: A. Thiel Ber. d. D. Chem. Ges. **54**, 2755 (1921); 7. Mitteilung: A. Thiel, Speisewasserpflege (Berlin-Charlottenburg, Selbstverlag der Vereinigung der Grosskesselbesitzer, 1926), S. 117; 8. Mitteilung: A. Thiel und J. Eckell, Marburger Sitzungsber. **61**, 109 (1926); 9. Mitteilung: A. Thiel: Zur Sicherheit des Dampfkesselbetriebes (Berlin, Jul. Springer, 1927), S. 141; 10. Mitteilung: A. Thiel und J. Eckell, Zeitschr. f. Elektrochemie **33**, 370 (1927); 11. Mitteilung: A. Thiel, Kohle und Erz **24**, 849 (1927).

[2]) Die darauf bezügliche 8. Mitteilung wurde am 8. 12. 1926 vorgetragen: das Zentralblatt-Referat darüber erschien am 9. 2. 1927; der ausführliche Bericht bildet den Gegenstand der 10. Mitteilung (Vortrag vor der Deutschen Bunsengesellschaft am 27. 5. 1927).

[3]) Diese Zeitschr. **128**, 369 (1927), eingegangen am 23. 5. 1927, veröffentlicht im September 1927.

[4]) Auf einige Unterschiede von der unsrigen und einige Bedenken, die uns aufstiessen, beabsichtigen wir bei anderer Gelegenheit zurückzukommen.

dentlich aufmerksam gemacht haben[1]), scheinbare Unstimmigkeiten zwischen der Reihe der Überspannungen und der Reihe der „katalytischen“ Fremdmetallwirkungen beseitigt und zur Auffindung von Beziehungen geführt haben, die den von uns ermittelten sehr nahe stehen. Zur Aufhellung gewisser dunkler Punkte, die das Bild der Erscheinungen nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen noch zeigte, haben die genannten neueren Mitteilungen leider nichts beitragen können; insbesondere ist der von uns aufgefundene „Differenzeffekt“ immer noch etwas rätselhaft geblieben.

Neuerdings[2]) berichtet nun M. Straumanis über Versuche, die er in Weiterentwicklung der von ihm früher[3]) gemeinsam mit M. Centnerszwer ausgeführten Arbeiten angestellt hat. Er arbeitet wiederum mit Fremdmetallniederschlägen, die er auf dem sich lösenden Metall durch dessen freiwillige Reaktion mit gelösten Fremdmetallsalzen erzeugt.

Wir haben schon früher darauf hingewiesen[1]), dass dieses Verfahren keine eindeutigen Versuchsbedingungen schafft und schaffen kann. Und wenn auch Straumanis nunmehr mit Hilfe einer sehr geschickt gewählten Versuchsanordnung den lockeren Fremdmetallbelag schonend behandelt, indem er die Metallplatte fixiert und lediglich die Säure (relativ langsam) an dem Metall vorbeiströmen lässt, so bedeutet sein Verfahren doch wiederum einen Rückschritt, insofern als es zur Vergleichung der Wirkung verschiedener Fremdmetalle ungeeignet ist, auch wenn im Einzelfalle mit dem Metallbelag kein Unglück passiert. Straumanis' eigene Angaben[4]) liefern den unzweideutigen Beweis dafür; denn wie soll man Metalle miteinander vergleichen können, die sich in so verschiedenen Formen (und natürlich auch Oberflächenentwicklungen) freiwillig auf Zink usw. abscheiden? So ist denn z. T. schon daraus die von Straumanis gefundene Diskrepanz zwischen „katalytischer“ Wirkung und Stellung in der Überspannungsreihe erklärbar.

Eine besonders augenfällige Anomalie der „katalytischen“ Wirkung zeigt in den Versuchen von Straumanis das Silber. Er sucht eine Erklärung dafür in dem Umstande, dass das gefällte Silber im Gegensatze zum kompakten Metall schwarz aussieht, und in der Vermutung, dass diese Zustandsverschiedenheit eine Verschiedenheit der Überspannungswerte bedingen könne.

---

[1]) 8. Mitteilung, S. 110; 10. Mitteilung, S. 373.

[2]) Diese Zeitschr. **129**, 370 (1927).

[3]) Diese Zeitschr. **118**, 415 (1925).

[4]) Loc. cit. S. 386, Zeile 14 v. u. u. ff.

Wir kennen den wahren Grund der Anomalie des Silbers und teilen ihn hier in aller Kürze mit, weil es sich dabei um einen Fall von grundsätzlicher Wichtigkeit handelt, dessen Feststellung zur Vorsicht bei der Auswertung von Messungsergebnissen in derartigen Fällen mahnt.

Das Silber machte schon früher[1]) bei Überspannungsmessungen gewisse Schwierigkeiten. Wir führten die damals beobachteten relativ grossen Schwankungen der Messergebnisse auf nicht genügend definierte „Rauhigkeit" der Oberfläche zurück, fanden allerdings auch unverkennbare Anzeichen für das Vorhandensein von Wirkungen beigemischter Verunreinigungen, ähnlich wie beim Platin[2]) und beim Eisen[3]). Später zeigte sich bei Anwendung der Methode der kombinierten Einzelelektroden ein auffälliger allmählicher Rückgang der Kombinationsstromstärke, in dem wir schon damals[4]) die Folge einer „Vergiftung" des Silbers durch metallisches Zink vermutet haben.

Diese Vermutung hat sich inzwischen vollkommen bestätigt. Ein Vorversuch, bei dem einem Stabe aus Zink „Kahlbaum" einerseits eine Kupferscheibe und andererseits eine Silberscheibe (von gleicher Grösse und in gleichem Abstande vom Zinkstabe) in 0·5 norm. Salzsäure gegenübergestellt wurden, ergab im Laufe einer Stunde einen Abfall der Kombinationsstromstärke beim Paare Zink-Kupfer von 59 Milliamp. auf 53·3 Milliamp., wie er der inzwischen eingetretenen Konzentrationspolarisation entspricht, andererseits aber beim Paare Zink-Silber einen Rückgang von 53 Milliamp. auf 17·7 Milliamp., der als ganz abnorm bezeichnet werden muss.

Der Nachweis der Vergiftung des Silbers durch Beimischung von Zink wurde in folgender Weise geführt.

Zink und Silber wurden in 0·5 norm. Salzsäure durch eine Dialysierhülse voneinander getrennt; das Silber befand sich innerhalb der Hülse. Nachdem der Kombinationsstrom 20 Minuten lang geflossen war (das Zink zeigte dabei noch Induktionserscheinungen), wurden einige Tropfen gesättigter Zinkchloridlösung in den Innenraum gegeben. Die Stromstärke zeigte sogleich ein weiterhin noch fortschreitendes Sinken. Abbeizen des Silbers mit 2 norm. Salpetersäure ($^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang) stellte die früheren Stromverhältnisse wieder her, wenn der Innenraum der Hülse wieder mit zinkfreier Salzsäure gefüllt wurde. Vergiftung durch Zinksalzzusatz und Entgiftung durch Abbeizen konnten

[1]) A. Thiel und E. Breuning, Zeitschr. f. anorg. Chemie **83**, 354 (1913).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **83**, 351 (1913).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **83**, 354 (1913).

[4]) 10. Mitteilung, S. 378.

bei derselben Silberelektrode mit gleichem Erfolge wiederholt werden. Dagegen war blosses Abwaschen der Silberelektrode an Stelle des Abbeizens wirkungslos.

Die nachfololgende Tabelle enthält einige solche Beobachtungsreihen.

Tabelle. Vergiftung und Entgiftung von Silber.

Zeit in Minuten	Stromstärke in Milliamp.	Zeit in Minuten	Stromstärke in Milliamp.
	Frisches Silber		Abgebeiztes Silber
0	11·2	0	15·0
1	11·2	1	15·2
2	11·5	2	15·3
3	11·7	3	15·5
4	12·1	4	16·0
5	12·3	5	16·3
6	12·8	6	16·7
7	13·2	7	17·1
10	14·5	10	18·5
16	17·0	16	20·7
20	18·0	20	22·0
0	Zusatz von Zinkchlorid	0	Zusatz von Zinkchlorid
1/4	11	1/4	14·0
1/2	8	1/2	9·0
3/4	6·5	3/4	7·0
1	6·0	1	6·3
1 1/2	5·3	1 1/2	5·2
2	4·7	2	4·5
	Abbeizen	62	3·2

Es kann danach kein Zweifel darüber bestehen, dass das Silber unter der Wirkung des ihm aufgezwungenen unedlen Potentials Zinkmetall aufnimmt und damit ein System von relativ hoher Überspannung bildet. Dass Silber zu einer derartigen Vergiftung neigt, ist bei der Fähigkeit beider Metalle, Verbindungen miteinander einzugehen[1]), nicht weiter verwunderlich.

Nach diesen Erfahrungen ist es geradezu eine Selbstverständlichkeit, dass feinpulverig abgeschiedenes Silber, wie es Straumanis benutzt hat, bei der hier vorliegenden starken Oberflächenentwicklung in besonders hohem Grade der Vergiftung durch Zink ausgesetzt ist. Zudem ist schon seit mehr als 30 Jahren bekannt[2]), dass bei der Ausfällung eines Metalls durch ein anderes Metall von höherer Lösungs-

[1]) Siehe auch die Verwendung des Zinks zur „Entsilberung" des Bleis im Hüttenbetriebe.

[2]) F. Mylius und O. Fromm, Ber. d. D. Chem. Ges. **27**, I, 633 (1894). Der Fall des durch Zink gefällten Silbers wird eingehend auf S. 631 abgehandelt.

tension primär unter Umständen keine reinen Metallniederschläge erhalten werden, wiederum ein Grund gegen die Verwendung von Metallniederschlägen nach dem Vorgang von Centnerszwer und Straumanis!

Endlich noch ein Wort zu der Bemerkung[1]) von Straumanis, die Tatsache, dass sich (Elektrolyt-) Eisen in Schwefelsäure bei gleicher H^+-Konzentration rascher löst als in Salzsäure, sei von A. Thiel und K. Keller[2] als „auffallende Erscheinung“ bezeichnet worden, eine Bemerkung, die man nach deutschem Sprachgebrauche doch nur so verstehen kann, dass in Wirklichkeit jenes Phänomen nichts Auffallendes darbietet. Straumanis erklärt diese Erscheinung damit, dass sich im ersteren Falle das Metallpotential als unedler erwiesen hat als im letzteren. Aber was ist mit dieser „Erklärung“ gewonnen? Das „Auffallende“ liegt eben jetzt in der vorhandenen Potentialverschiedenheit, deren Deutung auch Straumanis schuldig bleibt.

Auf einige andere Punkte der Arbeit von Straumanis wollen wir, da sie mit der „Silberfrage“ nicht unmittelbar zusammenhängen und einer beschleunigten Erledigung nicht bedürfen, bei anderer Gelegenheit eingehen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **129**, 387 (1927).

[2]) 2. Mitteilung, S. 224.

Marburg, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
November 1927.

Konduktometrische und kryoskopische Studie an Dimethylpyronaten der Essigsäure und der Chloressigsäuren in Benzol.

Von

Mark Rabinowitsch.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 11. 27.)

Unsere Messungen[1]) der elektrischen Leitfähigkeit der Essigsäure, lonchlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure im individuellen Zustand aben ergeben, dass die Säuren in bezug auf ihre spezifische Eigen-itfähigkeit sich wie folgt einreihen:

$$CH_3COOH < CH_2ClCOOH > CHCl_2COOH > CCl_3COOH.$$

Dagegen ändert sich die elektrische Leitfähigkeit dieser Säuren in ässeriger Lösung, bekanntlich, in anderer Reihenfolge, und zwar:

$$CH_3COOH < CH_2ClCOOH < CHCl_2COOH < CCl_3COOH.$$

Eine Zusammenstellung der in der Literatur vorhandenen experi-entellen Befunde für den Molekularzustand, und zum Teil auch für ie elektrische Leitfähigkeit dieser Säuren in manchen Lösungsmitteln H_2SO_4, C_6H_6), führte uns zu der Ansicht, dass die Umkehr der Reihen-lge der elektrischen Leitfähigkeit der Chloressigsäuren in wässeriger ösung, im Vergleich zu der im individuellen Zustand, mit einer tiefen emischen Einwirkung des Wassers auf die Säuren verbunden ist.

Interessante Erscheinungen der Änderung der elektrischen Leit-higkeit von Lösungen der Trichlor- und Tribromessigsäure in den ösungsmitteln C_6H_6, $CHCl_3$ und C_2H_5Br infolge chemischer Umsetzung it Dimethylpyron entdeckte W. A. Plotnikow[2]). Die Trichlor- und ribromessigsäure sind in den erwähnten Lösungsmitteln nicht leitend, benso wie die Lösungen von Dimethylpyron in denselben Lösungs-itteln. Aber Dimethylpyron und die Trichlor- und Tribromessigsäure

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 59 (1926).

[2]) Ber. **42**, 1154 (1909); Untersuchungen über Elektrochemie nichtwässeriger Lösun-, S. 49, Kiew 1908.

bilden, wie W. A. Plotnikow[1]) zeigte, eine Reihe von Oxoniumsalzen, deren Lösungen in C_6H_6, $CHCl_3$ und C_2H_5Br den Strom sehr merklich leiten.

Nun gibt es Gründe, die es erlauben auch das Wasser zu den Oxoniumbasen zu zählen. Damit im Zusammenhang erschien es uns interessant, die elektrische Leitfähigkeit und den Molekularzustand unserer Säurenreihe in Verbindung mit Dimethylpyron in einem der drei von W. A. Plotnikow untersuchten Lösungsmitteln zu studieren. Wir wählten das Benzol, das, in chemischer und elektrochemischer Beziehung, unter den genannten Lösungsmitteln das indifferenteste ist.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Säuren wurden nach derselben Methode, die wir in der früheren Arbeit benutzten, gereinigt[2]). Das Dimethylpyron, ein reinstes Präparat von Kahlbaum, wurde sorgfältig über P_2O_5 getrocknet. Benzol von Kahlbaum, thiophenfrei, wurde zuerst über $CaCl_2$, dann über metallischem Natrium getrocknet und über Natrium destilliert.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden die Lösungen in möglichst äquivalenten Konzentrationen bereitet, und zwar wählten wir eine solche Konzentration, bei welcher die Lösungen annähernd auf 1 Mol Säure 5 Mole Benzol enthielten. Die Lösungen wurden wie folgt bereitet. In das Messgefäss mit gut schliessendem Glasstopfen wurde etwas Säure eingeführt, deren Gewicht sich aus der Differenz einer doppelten Wägung des Messgefässes ergab. Daraufhin wurde in das Gefäss aus einer über P_2O_5 getrockneten Bürette mit gut schliessendem Hahn, die mittels eines Röhrchens mit P_2O_5 von der Luft isoliert war, ein solches Volumen Benzol hinzugegeben, welches nötig war, um die vorgenannte Konzentration zu erhalten. Genau wurde das Gewicht des Benzols mittels einer nochmaligen (dritten) Wägung des Messgefässes bestimmt. Das Dimethylpyron wurde allmählich hinzugefügt, wobei das Gewicht jeweils durch eine Wägung des Wägegläschens, in dem sich das Dimethylpyron befand, bestimmt wurde. Die Messungen wurden mit Wheatstonscher Brücke und Telephon durchgeführt. Die Temperatur im Thermostat war 25° C.

In den Tabellen 1 bis 4 sind die Ergebnisse unserer Messungen angeführt. Durch $\varkappa$ ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit bezeichnet, durch a das Verhältnis der Anzahl Mole Dimethylpyron zu

[1]) a. a. O.; Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 730 (1915), Kryoskopie in C_6H_6; **47**, 1062, thermische Analyse.

[2]) a. a. O.

der Anzahl Mole Säure in der Lösung. Für jede Serie wird die Konzentration der Ausgangslösung als Molenbruch $\frac{n}{N+n}$ gegeben, wo n die Anzahl Mole Säure und N die Anzahl Mole Benzol bezeichnen.

Tabelle 1. Essigsäure[1]).

$$\frac{N}{n} = 4{\cdot}83. \quad \frac{n}{N+n} = 0{\cdot}172.$$

a	1·08
$\varkappa \cdot 10^7$	8·16

Tabelle 2. Monochloressigsäure.

Serie I. $\frac{N}{n} = 5{\cdot}3. \quad \frac{n}{N+n} = 0{\cdot}159.$

a	0·243	0·511	0·767	1·178
$\varkappa \cdot 10^6$	0·66	4·60	6·79	6·09

Serie II. $\frac{N}{n} = 5{\cdot}07. \quad \frac{n}{N+n} = 0{\cdot}164.$

a	0·219	0·582	0·710	0·832	0·945	1·058	1·260	1·340
$\varkappa \cdot 10^6$	0·44	5·05	6·40	6·60	6·15	5·93	5·80	6·05

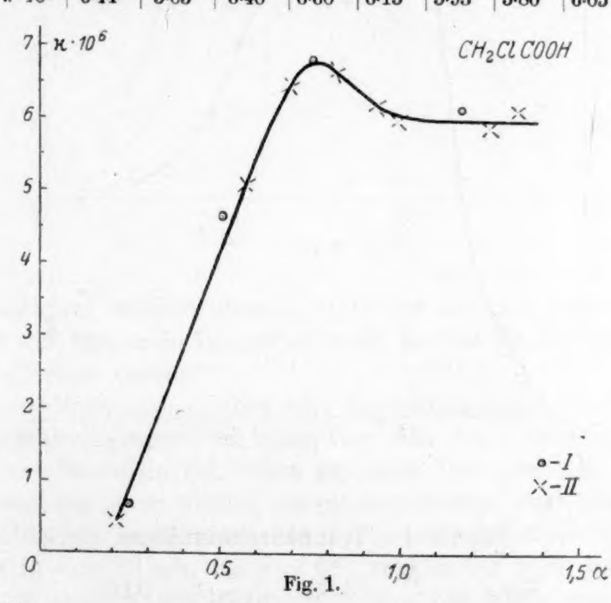


Fig. 1.

[1]) Für die Essigsäure ist nur ein Wert angeführt, da bis zum Bereich der angeführten Konzentration eine merkliche elektrische Leitfähigkeit nicht beobachtet wurde, bei weiterem Hinzufügen zur Lösung löste sich das Dimethylpyron nicht mehr auf.

Tabelle 3. Dichloressigsäure.

Serie I. $\frac{N}{n} = 4{\cdot}87. \quad \frac{n}{N+n} = 0{\cdot}170.$

a	0·172	0·502	0·612	0·712	0·962	1·054	1·182	1·320
$\varkappa \cdot 10^5$	0·43	7·92	8·71	8·29	5·15	4·18	3·49	3·14

Serie II.

a	0·102	0·183	0·229	0·316	0·397	0·450	0·547	0·654	0·792	0·830	0·924
$\varkappa \cdot 10^5$	0·052	0·529	1·21	3·41	5·77	6·98	8·51	8·78	7·59	7·08	5·79

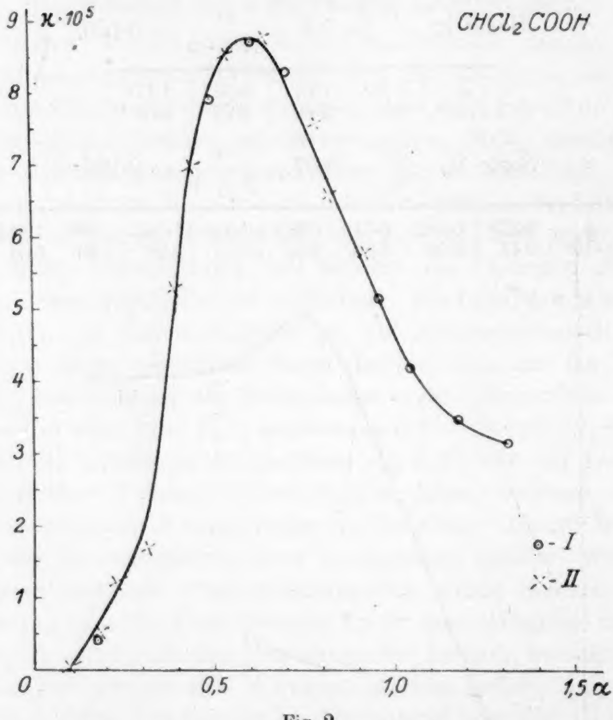


Fig. 2.

Tabelle 4. Trichloressigsäure.

Serie I. $\frac{N}{n} = 4{\cdot}89. \quad \frac{n}{N+n} = 0{\cdot}169.$

a	0·165	0·403	0·693	1·006	1·310
$\varkappa \cdot 10^4$	0·355	2·97	3·44	1·80	1·55

Serie II. $\frac{N}{n} = 4.54, \quad \frac{n}{N+n} = 0.180.$

a	0.104	0.245	0.416	0.510	0.608	0.700	0.916	1.03	1.36
$\varkappa \cdot 10^4$	0.079	1.47	3.50	4.11	4.35	3.90	2.90	2.18	1.90

In den Fig. 1 bis 3 sind die hier angeführten Messergebnisse graphisch wiedergegeben. Durch Kreischen sind die Punkte der Serien I, durch Kreuzchen die der Serien II eingetragen.

Die Ausgangslösungen der Säuren in Benzol sind nicht leitend. Messungen mit Hilfe der in unserer früheren Arbeit beschriebenen

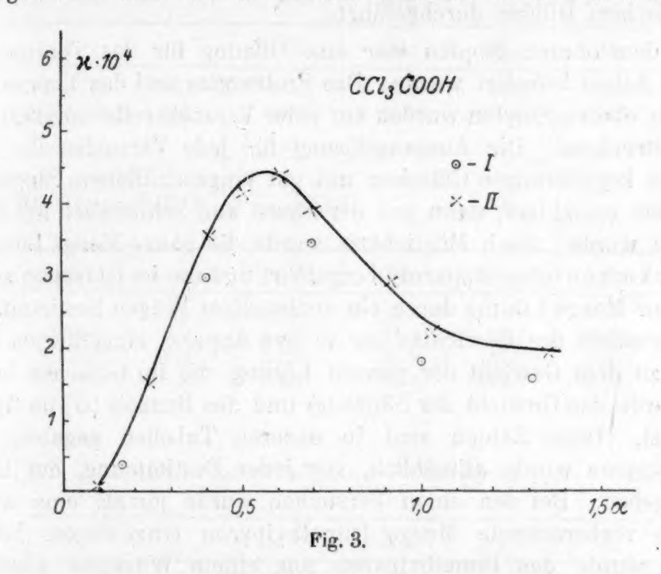


Fig. 3.

Messvorrichtung ergaben, dass $\varkappa_{25} \leqslant 1 \cdot 10^{-12}$ ist. Die elektrische Leitfähigkeit der Säuren in Benzol ist somit kleiner als ihre Leitfähigkeit im individuellen Zustand.

Unsere Messungen ergeben eine konduktometrische Verfolgung des „Salzbildungsvorganges" der Essigsäure und der Chloressigsäuren in Benzol mit Dimethylpyron, einer typischen Oxoniumbase. Damit im Zusammenhang ist es wichtig, darauf hinzuweisen, dass das Maximum der elektrischen Leitfähigkeit für die Di- und Trichloressigsäure annähernd in einer Lage, bei $a = 0.6$, aufgefunden wird, dagegen verschiebt es sich in der Richtung zu $a = 1.0$, wenn man weiter in der Reihe der Säuren, von der Dichloressigsäure ab, zu der Essigsäure geht.

Aus unseren Messergebnissen ist ersichtlich, dass die elektrische Leitfähigkeit der Benzollösungen unserer Säurenreihe in Gegenwart von Dimethylpyron steigt, und zwar vergrössert sie sich in der Richtung von der Essigsäure zu der Trichloressigsäure, d. h. in derselben Reihenfolge wie in wässeriger Lösung.

Kryoskopische Messungen.

Die Messungen der Gefrierpunktserniedrigung wurden in einem Beckmannschen Apparat mit eingeschliffenem Stopfen und elektromagnetischem Rührer durchgeführt.

In dem oberen Stopfen war eine Öffnung für das Thermometer, das mit Asbest befestigt wurde. Das Probierglas und das Thermometer mit dem oberen Stopfen wurden vor jeder Versuchsreihe sorgfältig über P_2O_5 getrocknet. Die Ausgangslösung für jede Versuchsreihe wurde in einem kegelförmigen Gläschen mit gut eingeschliffenem Stopfen bereitet, das zuerst leer, dann mit der Säure und schliesslich mit Benzol gewogen wurde. Nach Möglichkeit wurde die ganze Menge Lösung in den Beckmannschen Apparat übergeführt und die im Gläschen zurückgebliebene Menge Lösung durch ein nochmaliges Wägen bestimmt. Aus dem Verhältnis des Gewichtes der in den Apparat eingeführten Menge Lösung zu dem Gewicht der ganzen Lösung, die im Gläschen bereitet war, wurde das Gewicht der Säure (g) und des Benzols (G) im Apparat berechnet. Diese Zahlen sind in unseren Tabellen gegeben. Das Dimethylpyron wurde allmählich, vor jeder Bestimmung, der Lösung hinzugegeben. Bei den einen Versuchen wurde jemals eine stöchiometrisch vorberechnete Menge Dimethylpyron eingewogen, bei den anderen wurde das Dimethylpyron aus einem Wägeglas allmählich entnommen und die entnommenen Mengen durch jemaliges Wägen des Wägegläschens bestimmt. In den Tabellen sind durch p das Gewicht des Dimethylpyrons, durch ΔT die Gefrierpunktserniedrigung bezeichnet. Das Molekulargewicht $M = 100\,K \dfrac{m}{G \cdot \Delta t}$ wurde in jedem Fall für die Säure (M_s), für das Dimethylpyron (M_{DP}) und die Verbindung (M_v) berechnet, indem m entsprechend gleich g, p und $g + p$ gesetzt wurde. M_t bezeichnet das theoretische Molekulargewicht der Säure. Die kryoskopische Konstante $K = 50$. Die Konzentrationen sind wie früher als Molenbruch für die Ausgangslösung und als Molenverhältnis (a) für das Dimethylpyron angegeben. Die Messergebnisse sind in den Tabellen 5 bis 8 zusammengestellt.

Tabelle 5. Essigsäure. $M_t = 60{\cdot}0$.

Serie I. $G = 6{\cdot}884$. $g = 0{\cdot}1186$. $\frac{N}{n} = 44{\cdot}7$. $\frac{n}{N+n} = 0{\cdot}0218$.

p	a	$\varDelta T$	M_s	M_{DP}	M_v
0·1226	0·50	1·120	77·0	79·6	156·7
0·2452	1·00	1·517	56·4	116·6	173·0

Serie II. $G = 7{\cdot}278$. $g = 0{\cdot}175$. $\frac{N}{n} = 32$. $\frac{n}{N+n} = 0{\cdot}0303$.

p	a	$\varDelta T$	M_s	M_{DP}	M_v
0·1808	0·50	1·530	78·6	81·2	159·8
0·3616	1·00	1·930	62·3	128·0	191·0

Serie III. $G = 7{\cdot}620$. $g = 0{\cdot}3310$. $\frac{N}{n} = 17{\cdot}8$. $\frac{n}{N+n} = 0{\cdot}053$.

p	a	$\varDelta T$	M_s	M_{DP}	M_v
—	0·00	1·690	128	—	—
0·3400	0·50	2·378	91·3	93·7	184·9
0·6800	1·00	3·250	66·8	137·0	204·0
0·7664	1·12	3·480	62·4	144·5	207·0

Serie IV. $G = 15{\cdot}01$. $g = 0{\cdot}7860$. $\frac{N}{n} = 14{\cdot}6$. $\frac{n}{N+n} = 0{\cdot}0641$.

p	a	$\varDelta T$	M_s	M_{DP}	M_v
—	0·00	2·200	119·7	—	—
0·7165	0·44	2·762	94·8	86·4	181·3
1·0482	0·647	3·140	83·4	110·1	193·0
1·4308	0·882	3·614	70·0	131·0	202·2

Tabelle 6. Monochloressigsäure. $M_t = 94{\cdot}5$.

Serie I. $G = 8{\cdot}485$. $g = 0{\cdot}1934$. $\frac{N}{n} = 53{\cdot}2$. $\frac{n}{N+n} = 0{\cdot}0185$.

p	a	$\varDelta T$	M_s	M_{DP}	M_v
—	0·0	0·640	178·1	—	—
0·0896	0·352	0·640	178·1	82·5	260·6
0·2398	0·943	1·047	108·8	135·0	243·8
0·2804	1·11	1·190	95·8	138·8	234·6

Serie II. $G = 12.843$. $g = 0.508$. $\frac{N}{n} = 30.6$. $\frac{n}{N+n} = 0.0316$.

p	a	ΔT	M_s	M_{DP}	M_v
0.3333	0.56	1.192	166.0	107.8	273.0
0.6666	1.12	1.738	113.8	149.9	263.0

Serie III. $G = 8.834$. $g = 0.4529$. $\frac{N}{n} = 23.6$. $\frac{n}{N+n} = 0.0407$.

p	a	ΔT	M_s	M_{DP}	M_v
—	0.00	1.345	190.6	—	—
0.2970	0.50	1.470	174.4	114.3	288.7
0.5940	1.00	2.166	118.4	155.2	273.6

Tabelle 7. Dichloressigsäure. $M = 128.9$.

Serie I. $G = 6.852$. $g = 0.4501$. $\frac{N}{n} = 25.8$. $\frac{n}{N+n} = 0.0373$.

p	a	ΔT	M_s	M_{DP}	M_v
—	0.0	1.400	234.6	—	—
0.0441	0.103	1.317	249.3	24.4	273.8
0.1411	0.326	1.220	269.2	84.3	353.6
0.2351	0.543	1.317	249.3	130.2	379.6
0.4535	1.048	2.050	160.2	161.4	321.6
0.5390	1.245	2.400	136.8	164.7	300.7
0.7409	1.712	3.210	102.3	168.4	270.7

Serie II. $G = 6.329$. $g = 0.6340$. $\frac{N}{n} = 16.5$. $\frac{n}{N+n} = 0.0571$.

p	a	ΔT	M_s	M_{DP}	M_v
—	0.0	2.100	238.5	—	—
0.3050	0.50	1.792	279.5	134.4	414.0
0.6100	1.00	2.820	177.6	170.9	348.5

Tabelle 8. Trichloressigsäure. $M_t = 163.4$.

Serie I. $G = 6.770$. $g = 0.5102$. $\frac{N}{n} = 27.8$. $\frac{n}{N+n} = 0.0347$.

p	a	ΔT	M_s	M_{DP}	M_v
—	0.0	1.396	270.0	—	—
0.0616	0.159	1.167	323.0	39.0	361.9
0.1506	0.389	0.967	389.7	115.0	504.7
0.2013	0.520	0.995	375.0	149.4	528.0
0.2442	0.631	1.145	329.1	157.5	486.6
0.3686	0.952	1.650	228.4	165.0	393.4
0.5816	1.502	2.460	153.0	174.6	327.8
0.6718	1.735	2.820	133.6	176.0	309.6

Serie II. $G = 7{\cdot}810$. $g = 1{\cdot}0600$. $\frac{N}{n} = 15{\cdot}4$. $\frac{n}{N+n} = 0{\cdot}061$.

p	a	ΔT	M_s	M_{DP}	M_v
—	0·00	2·400	282·8	—	—
0·4030	0·50	1·500	454·5	172·0	624·4
0·8060	1·00	2·845	238·5	181·4	420·0

W. A. Plotnikow[1]) hat drei Typen von Verbindungen der Trichlor- und der Tribromessigsäure mit Dimethylpyron aufgefunden und individualisiert: $(DP)S_2$, $(DP)S$ und $(DP)_2S$, wo (DP) ein Molekül Dimethylpyron und S ein Molekül Säure bezeichnen. Diese Verbindungen können so angesehen werden, als wie wenn das erste ein „saures", das zweite ein „neutrales" und das dritte ein „basisches Salz" der Säuren mit Dimethylpyron wären.

Nehmen wir an, dass analoge Verbindungen das Dimethylpyron mit allen von uns hier untersuchten Säuren eingeht, so wäre zu erwarten, dass ein Hinzugeben von Dimethylpyron zu den Benzollösungen der Säuren, zuerst auf die Säure, bis $a = 0{\cdot}5$, eine assoziierende Wirkung ausüben wird, dass von $a = 0{\cdot}5$ bis $a = 1{\cdot}0$ die Wirkung eine depolymerisierende sein wird, und dass von $a = 1{\cdot}0$ bis $a = 1{\cdot}5$ ein weiteres Hinzufügen von Dimethylpyron das Molekulargewicht der Säure gar nicht beeinflussen wird. Denn in diesem letzten Bereich von a sollte jedes neue Molekül Dimethylpyron sich mit einem der in der Lösung vorhandenen Molekülen des „neutralen Salzes" vereinigen und die Gesamtzahl der gelösten Moleküle somit in der Lösung unverändert bleiben. Wir sehen, dass wir aus dem Vergleich des aufgefundenen Molekulargewichtes mit dem theoretischen die Art und den Grad der gegenseitigen chemischen Einwirkung von Dimethylpyron und Säure beurteilen können. Als Charakteristik für den Molekularzustand eines gelösten Stoffes dient gewöhnlich das Verhältnis $i = \frac{M_t}{M_{\text{gef.}}}$. Es erscheint uns bequem, hier den reziproken Wert von i zu benutzen, den wir mit i' bezeichnen. $i' = 1$ entspricht dem normalen Molekulargewicht, $i' > 1$ entspricht einer Assoziation und $i' < 1$ einer Dissoziation. In der Tabelle 9 sind die Werte von i' für jede der von uns untersuchten Säuren bei $a = 0{\cdot}5$ und $a = 1{\cdot}0$, für je zwei Konzentrationen zusammengestellt.

---

[1]) a. a. O.

Tabelle 9. Essigsäure.

Konzentration 0·0303		Konzentration 0·053	
a	i'	a	i'
0·5	1·31	0·5	1·50
1·0	1·037	1·0	1·039

Monochloressigsäure.

Konzentration 0·0316		Konzentration 0·0407	
a	i'	a	i'
0·56	1·76	0·5	1·85
1·12	1·20	1·0	1·25

Dichloressigsäure.

Konzentration 0·0373[1]		Konzentration 0·0571	
a	i'	a	i'
0·5	1·95	0·5	2·16
1·0	1·30	1·0	1·38

Trichloressigsäure.

Konzentration 0·0347[1]		Konzentration 0·0610	
a	i'	a	i'
0·5	2·34	0·5	2·78
1·0	1·34	1·0	1·46

Für jede der angeführten Säuren ist es deutlich zu entnehmen, dass i' mit steigender Konzentration wächst. In bezug auf die Säurenreihe im ganzen ergibt es sich, dass i', wie bei $a = 0·5$, so auch bei $a = 1·0$, in der Richtung von der Essigsäure zu der Trichloressigsäure wächst; das ist gut bemerkbar, wenn man die angeführten Zahlen für die Konzentrationen 0·0303 bis 0·0373 vergleicht. Um aber auch die Wirkung der sich in diesem Konzentrationsbereich ändernden Konzentration auszuschliessen, ist es von Interesse, die Zahlen der Tabelle anders zu vergleichen. Wir sehen z. B., dass, bei gleichen Werten von a, i' für die Monochloressigsäure bedeutend grösser ist bei der Konzentration 0·0407, als sogar bei der grösseren Konzentration 0·053 für die Essigsäure. Die entsprechenden Zahlen für die Dichloressig-

[1]) Diese Zahlen sind durch graphische Interpolation aus den Ergebnissen in den Tabellen 7 I und 8 I erhalten.

säure bei einer kleineren Konzentration 0·0373 sind noch merklich grösser, als für die Monochloressigsäure bei der grösseren Konzentration 0·0407. Ein Vergleich der i'-Werte für die Di- und Trichloressigsäure bei den naheliegenden Konzentrationen 0·0571 und 0·0610 ergibt ebenfalls, dass die grösseren Werte der Trichloressigsäure zugehören.

Die i'-Werte bei $a = 0{\cdot}5$ und bei $a = 1{\cdot}0$ geben den Molekularzustand des „sauren", bzw. des „neutralen Salzes" wieder. Das ist auch daraus zu entnehmen, dass die i'-Werte praktisch identisch ausfallen, unabhängig davon, ob sie aus M_s, M_{DP} oder M_v berechnet werden. Sollte bei $a = 0{\cdot}5$ in der Lösung das „saure Salz" stabil, undissoziiert existieren, so müsste i', aus M_s berechnet, gleich zwei sein, da auf ein jedes Molekül der komplexen Verbindung zwei Moleküle der Säure kommen. Wird aber i' aus M_{DP} oder M_v berechnet, so müsste es gleich eins sein, da die Anzahl Moleküle des Komplexes gleich ist der Anzahl der in der Lösung vorhandenen Moleküle Dimethylpyron und aber nur der Hälfte der Moleküle der Säure. Bei einem Vergleich müssen die Rechnungen, folglich, nach solchen Gleichungen durchgeführt werden.

$$i' = \frac{M_s}{M_t} = 2\,\frac{M_{DP\,\text{gef.}}}{M_{DP\,\text{theor.}}} = 2\,\frac{M_{v\,\text{gef.}}}{M_{v\,\text{theor.}}}.$$

Dabei entspricht $i' < 2$ einer Dissoziation, $i' > 2$ einer Assoziation des „sauren Salzes".

Bei $a = 1{\cdot}0$ müsste die Anzahl der Moleküle Säure, Dimethylpyron und der Verbindung stets dieselbe sein, falls sich in der Lösung das stabile „neutrale Salz" gebildet hat. Hier können die i'-Werte, berechnet als $\frac{M_{\text{gef.}}}{M_{\text{theor.}}}$, unabhängig davon, ob aus M_s, M_{DP} oder M_v, unmittelbar verglichen werden.

Wir führen zwei Beispiele an.

Für die Essigsäure aus Tabelle 5, Serie II:

$$a = 0{\cdot}5 \quad i'_s = \frac{78{\cdot}6}{60} = 1{\cdot}31; \quad i'_{DP} = \frac{2\cdot 81{\cdot}2}{124} = 1{\cdot}31; \quad i'_v = \frac{2\cdot 159{\cdot}8}{244} = 1{\cdot}31.$$

$$a = 1{\cdot}0 \quad i'_s = \frac{62{\cdot}3}{60} = 1{\cdot}037; \quad i'_{DP} = \frac{128{\cdot}0}{124} = 1{\cdot}031; \quad i'_v = \frac{191}{184} = 1{\cdot}038.$$

Für die Trichloressigsäure aus Tabelle 8, Serie II:

$$a = 0{\cdot}5 \quad i'_s = \frac{454{\cdot}5}{163{\cdot}4} = 2{\cdot}78; \quad i'_{DP} = \frac{2\cdot 172}{124} = 2{\cdot}77; \quad i'_v = \frac{2\cdot 624{\cdot}4}{450{\cdot}8} = 2{\cdot}73.$$

$$a = 1{\cdot}0 \quad i'_s = \frac{238{\cdot}5}{163{\cdot}4} = 1{\cdot}46; \quad i'_{DP} = \frac{181{\cdot}4}{124} = 1{\cdot}46; \quad i'_v = \frac{420}{287{\cdot}4} = 1{\cdot}46.$$

Unsere kryoskopischen Messungen ergaben, dass die „sauren Dimethylpyronate" der Essigsäure und der Monochloressigsäure, im Bereich der untersuchten Konzentrationen, merklich dissoziiert sind ($i' < 2$), wahrscheinlich in Säure und „neutrales Salz", und zwar ist die Dissoziation der essigsauren Salze grösser als die der monochloressigsauren. Das „saure Salz" der Dichloressigsäure ist beinahe in normalem Molekularzustand in der Lösung (i' nur wenig verschieden von zwei), während das „saure Salz" der Trichloressigsäure bedeutend assoziiert ist ($i' > 2$). Die „neutralen Salze" unserer sämtlichen Säuren erscheinen als assoziiert, nur wenig bei der Essigsäure und sehr merklich bei den anderen Säuren.

Es sei noch dazu bemerkt, dass das Ansteigen der Assoziation, nach den i'-Werten beurteilt, in der Richtung von der Essigsäure zu der Trichloressigsäure sehr gut wahrnehmbar ist, trotz in derselben Richtung zunehmenden elektrolytischen Dissoziation, die allein ja eine Abnahme der i'-Werte bedingen würde.

Die Essigsäure und die Chloressigsäuren sind in Benzol assoziiert. In der Tabelle 10 führen wir einige Zahlen an, die aus der wichtigen und interessanten Arbeit von P. Walden[1]) über kryoskopische Messungen in Benzol entnommen sind.

Nur die Konzentrationen sind umgerechnet und anstatt i ist i' gegeben.

Tabelle 10.

	CH_3COOH		$CH_2ClCOOH$		$CHCl_2COOH$		CCl_3COOH	
$\frac{n}{N+n}$	0·0328	0·0467	0·0266	0·043	0·0303	0·0395	0·0199	0·0385
M_s	117·5	121·2	175·7	184·8	234	237	243·5	268·0
i'	1·96	2·02	1·86	1·96	1·82	1·84	1·49	1·64

Aus dieser Tabelle ist gut ersichtlich, dass die höchste Assoziation der Essigsäure zukommt, nach ihr folgt die Monochloressigsäure, dann die Dichloressigsäure und die kleinste Assoziation finden wir bei der Trichloressigsäure. Dagegen ändert sich die Assoziation der Säuren in Verbindung mit Dimethylpyron in umgekehrter Reihenfolge.

Es sei noch bemerkt, dass ein Vergleich unserer i'-Werte mit dem Verlauf unserer konduktometrischen Kurven zeigt, dass die Lage des Maximums der Kurven von dem Grad der Dissoziation der „Sauren Salze" abhängt.

---

[1]) Bulletin de l'Ac. Imp. d. Sc. **1914**, p. 1161 (Petrograd).

Die grösste Dissoziation haben wir bei der Essigsäure gefunden, für die das Maximum nahezu bei $a = 1.0$ liegt, dann folgt die Monochloressigsäure, deren Maximum sich in der Nähe von $a = 0.7$ befindet und nach ihr kommen die zwei anderen Säuren, deren „Salze“ nicht dissoziiert erscheinen, für sie liegt das Maximum nahezu in einer Lage, unweit von $a = 0.6$.

Diskussion der Resultate.

In unserer vorigen Abhandlung haben wir die Vermutung ausgesprochen, dass der Vorgang der elektrolytischen Dissoziation in erster Linie von dem Molekülbau des Elektrolyten abhängig ist. Und zwar soll das Auftreten der elektrolytischen Dissoziation um so wahrscheinlicher sein, je grösser die im Molekül des Elektrolyten schon vorhandene intramolekulare Ionisation ist. Als quantitativer Ausdruck für die intramolekulare Ionisation ist das Dipolmoment des Moleküls anzusehen. Aber in einer Reihe von Verbindungen kann die Änderung des Dipolmomentes indirekt, an dem Molekularzustand der zu vergleichenden Verbindungen im individuellen Zustande, oder in Lösung in irgendeinem indifferenten Lösungsmittel, verfolgt werden. Denn je mehr ein Molekül intramolekular ionisiert ist, um so weniger sind in ihm die innermolekularen Kräfte abgesättigt. In der Nähe eines solchen Moleküls herrscht stets ein gewisses Kraftfeld, das seine Assoziation bedingt, falls auf das Molekül nicht das Kraftfeld eines fremden Moleküls einwirkt. Diese Bedingung ist erfüllt im individuellen Zustande oder in Lösung, wenn das Lösungsmittel genügend indifferent ist, d. h. wenn es, wie sich Walden[1]) ausdrückt, angesehen werden kann als „eine Welt von Molekülen, in der die äusseren, aus den Molekülen des Lösungsmittels kommenden Kräfte, die die Moleküle des Salzes zerspalten und zerstreuen, den kleinsten Wert haben“. Zu einem solchen Typ von Lösungsmitteln gehört das Benzol.

Wir haben gesehen, dass der Assoziationsgrad unserer Säuren in Benzol, wenn wir inzwischen von der Essigsäure absehen, sich in derselben Richtung verkleinert, in welcher auch die elektrische Leitfähigkeit der Säuren im individuellen Zustand abnimmt.

Aber in Gegenwart von Dimethylpyron, wie wir gezeigt haben, leiten in der Benzollösung nicht die Säuren als solche, sondern ihre Salze, wobei sich die elektrische Leitfähigkeit der Salze in umgekehrter Reihenfolge, im Vergleich zu der der Säuren im individuellen Zustande, ändert, aber die Reihenfolge ist dieselbe, wie wir sie für die Assoziation der Salze aufgefunden haben.

[1]) a. a. O., p. 1161.

Es ergibt sich also, dass die untersuchten Dimethylpyronacetate, ihrer elektrischen Leitfähigkeit nach, sich auf ganz analoge Weise einreihen lassen, wie die Essigsäure und die Chloressigsäuren in wässeriger Lösung.

Es erscheint uns somit zwingend annehmen zu müssen, dass das Dimethylpyron in Benzollösung dieselbe Rolle spielt, wie die, die Säure solvatierenden, Wassermoleküle in wässeriger Lösung.

Wenn wir auf Grund unserer Untersuchung dazu gezwungen sind annehmen zu müssen, dass in den von uns studierten Systemen nicht die Säuren als solche, sondern die Dimethylpyronate, also Oxoniumsalze der Säuren, den Strom leiten, so können wir doch in voller Analogie damit annehmen, das Wasser zu den Oxoniumbasen zählend, dass auch in wässeriger Lösung nicht die Säuren als solche, sondern ihre „Hydroniumsalze“ in Ionen zerfallen.

Das Benzol ist demnach ein schlechter Ionisator, nicht weil es seiner kleinen Dielektrizitätskonstante wegen eine geringe „dissoziierende Kraft“ besitzt, vielmehr scheint daran seine geringe chemische Aktivität schuld zu sein. Dies findet in einer Reihe von Tatsachen Bestätigung. $AlBr_3$ ist in Benzol nichtleitend, aber verhältnismässig gut leitet, wie eine interessante Arbeit von S. Jakubson[1]) zeigte, die komplexe Verbindung $AlBr_3 . H_2S$. Hier erscheint der Schwefelwasserstoff, ein Analogon des Wassers als Solvatysator. Aber auch das chemisch wenig aktive Benzol kann unter gewissen Umständen solvatierend einwirken. Dies ist aus den Arbeiten von W. A. Plotnikow[2]) zu entnehmen, der für die Gustavsonschen Komplexe $AlBr_3 . 3\,C_6H_6$ in Benzol und $AlBr_3 . 3\,C_7H_8$ in Toluol in Gegenwart von Spuren Bromwasserstoff grosse elektrische Leitfähigkeit entdeckt hat, für das erste sogar der Grössenordnung 10^{-2}.

Ist aber dagegen die chemische Aktivität des Lösungsmittels in bezug auf den Elektrolyten nicht gross genug, so scheint auch ein grosser Wert der Dielektrizitätskonstante die elektrolytische Dissoziation nicht fördern zu können.

Versuche von Hantzsch[3]) und Bergius[4]) zeigen, dass die Trichloressigsäure in Schwefelsäure als Lösungsmittel normales Molekulargewicht besitzt ($\alpha = 0{\cdot}0$; $i' = 1$), das Molekulargewicht der Dichloressigsäure beträgt im Mittel 87·5 % des normalen ($\alpha = 0{\cdot}14$; $i' = 0{\cdot}875$)

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 31 (1925).

[2]) Untersuchungen über Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, S. 109 (Kiew 1908).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 257 (1908).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 349 (1910).

das der Monochloressigsäure 65·6 % ($\alpha = 0·525$; $i' = 0·656$). Die elektrische Leitfähigkeit der CCl_3COOH ist praktisch gleich Null, die der $CHCl_2COOH$ aber schon der Grössenordnung 10^{-4}. Der molekulare Zustand der Säuren in H_2SO_4 ändert sich in derselben Reihenfolge wie in Benzol und die elektrische Leitfähigkeit in derselben Richtung wie im individuellen Zustand.

Die stärkste unserer Säuren CCl_3COOH erweist sich somit in Schwefelsäure als Nichtleiter. Nun ist aber dabei zu beachten, dass die Dielektrizitätskonstante der Schwefelsäure sogar grösser ist als die des Wassers.

Anscheinend liegt der Grund darin, dass beide Komponenten des erwähnten Systems, sowie das Lösungsmittel, so auch der gelöste Stoff, Säuren sind, also beide zu einer und derselben chemischen Körperklasse gehören. Wir haben natürlich keinen Grund behaupten zu dürfen, dass die Essigsäure in schwefelsaurer Lösung mit den Molekülen der Schwefelsäure überhaupt nicht in chemische Gegenwirkung treten.

Umgekehrt, die Tatsachen sprechen für eine solche Annahme. Die Trichloressigsäure ist in Schwefelsäure nichtleitend und ergibt kryoskopisch ein normales Molekulargewicht, während dieselbe Säure in den indifferenten Lösungsmitteln CCl_4, C_6H_6, d. h. unter Bedingungen, die eine chemische Gegenwirkung mit dem Lösungsmittel wenig wahrscheinlich machen, als assoziiert vorkommt. Wir können deshalb annehmen, dass in schwefelsaurer Lösung Molekülkomplexe vorliegen, die den assoziierten Trichloressigsäuremolekülen entsprechen, in denen nur ein Teil der Trichloressigsäuremoleküle durch H_2SO_4-Moleküle ersetzt sind.

Aber die Art der chemischen Gegenwirkung scheint im Falle der Essigsäure und Schwefelsäure eine andere zu sein im Vergleich mit der Gegenwirkung von Essigsäuren mit Dimethylpyron. Der „Salzbildungsvorgang“ mit Dimethylpyron führt zu völlig neuen Molekülen; und der Bau eben dieser neuen Moleküle ist für den Charakter des elektrolytischen Zerfalls der „Salze“ bestimmend. Das Auflösen in Schwefelsäure ändert dagegen die Struktur der Essigsäuremoleküle wahrscheinlich nicht; es lagern sich an sie nur, wahrscheinlich, H_2SO_4-Moleküle an, ähnlich wie die Essigsäuremoleküle sich durch Anlagerung benachbarter Säuremoleküle vergrössern, wenn die Säuren in reinem Zustand oder in einem indifferenten Lösungsmittel vorliegen. Einer solchen Solvatation durch Anlagerung von undissozierten Molekülen der Säuren selbst oder des Lösungsmittels unterliegen gewiss auch die abdissoziierten Ionen.

Für die Dimethylpyronacetate, das „saure“ und das „neutrale“, hat W. Plotnikow, die Schemata von Werner benutzend, den elektrolytischen Dissoziationsvorgang auf solche Weise veranschaulicht:

$$\left[O \begin{matrix} H \\ RCO_2 \\ H \\ RCO_2 \end{matrix} \right] \rightarrow \left[O \begin{matrix} H \\ RCO_2 \\ H \\ (C_6H_6) \end{matrix} \right]^{+} + RCO_2^- \rightarrow \left[O \begin{matrix} H \\ H \\ (C_6H_6) \\ (C_6H_6) \end{matrix} \right]^{2+} + 2\,RCO_2^-$$

oder

$$\left[O \begin{matrix} H \\ RCO_2 \end{matrix} \right] \rightarrow \left[O \begin{matrix} H \\ (C_6H_6) \end{matrix} \right]^{+} + RCO_2^-.$$

Wir können uns hiernach denken, dass je grösser das Dipolmoment des Komplexes ist, desto leichter wird aus ihm das Anion abdissoziieren können, dabei eine Koordinationsstelle für das Lösungsmittelmolekül freimachend. Auf ganz ähnliche Weise verbildlichen wir uns den elektrolytischen Zerfall in wässeriger Lösung:

$$\left[\begin{matrix} H & & H \\ & O & \\ H & & RCO_2 \end{matrix} \right] \rightarrow \left[\begin{matrix} H & & H \\ & O & \\ H & & (H_2O) \end{matrix} \right]^{+} + RCO_2^-.$$

Die Autosolvatation im individuellen Zustand oder das Anlagern von H_2SO_4-Molekülen in schwefelsaurer Lösung beeinflussen wohl die Grösse des Dipolmomentes der Essigsäuremoleküle und wirken somit auf den Umfang ihres elektrolytischen Zerfalls, aber qualitativ bleibt dabei die Natur der Dissoziation unverändert.

Die von uns angeführten Tatsachen haben gezeigt, dass in allen hier diskutierten Fällen ein Wachsen der Assoziation von einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit begleitet war. Wir dürfen also in Analogie damit annehmen, dass auch ein Wachsen der Solvatation Förderung der elektrolytischen Dissoziation bedingen wird.

Damit im Einklang steht die grössere elektrische Leitfähigkeit der $CHCl_2COOH$ in Schwefelsäure im Vergleich mit der praktisch ausbleibenden Leitfähigkeit in der Benzollösung. Das erklärt die grössere Leitfähigkeit unserer Säuren in reinem Zustand im Vergleich mit ihrer Leitfähigkeit in Benzollösung. In Benzollösung ist, dank der geringen chemischen Aktivität des Benzols, die Solvatation der gelösten Säuren wahrscheinlich unbedeutend, und die elektrolytische Dissoziation kann hier deshalb nur durch Autosolvatation der gelösten Moleküle gefördert werden. Nun steigt ja die Autosolvatation mit wachsender Konzentration an und die grösste mögliche Konzentration entspricht dem individuellen Zustand, in unserem Fall dem Zustand grösserer elektrischen

Leitfähigkeit. — Ein Beispiel enorm grosser Autosolvatation eines Elektrolyten in indifferentem Lösungsmittel finden wir bei Walden[1]). $JSO - (C_5H_{11})_4NJ$ in Benzol leitet den Strom, und das Molekulargewicht dieses Salzes erweist sich dabei so gross, dass unabhängig von der Konzentration die Gefrierpunktstemperatur des Lösungsmittels sich praktisch nicht ändert. Der Assoziationsgrad wird somit als unendlich gross erhalten.

Unsere Ergebnisse und Ausführungen stimmen allerdings nicht mit der von uns für die reine Essigsäure ermittelten Leitfähigkeit, welche kleiner war als für die Monochloressigsäure, während der Assoziationsgrad der Essigsäure in Benzol grösser ist als der für die Monochloressigsäure. Eine genügende Erklärung dafür bleibt uns inzwischen aus. Vielleicht hängt das damit zusammen, dass der elektropositive Charakter des CH_3 in der Essigsäure weniger der Ionensolvatation beiträgt als die Radikale der anderen Essigsäuren.

Zusammenfassend möchten wir nochmals die von uns schon früher ausgesprochene Vermutung erörtern. Das Auftreten der elektrolytischen Dissoziation hängt in der Hauptsache davon ab, inwiefern schon im Molekül selbst jene Atome oder Atomgruppen ausgeprägt sind, die als Folge des elektrolytischen Dissoziationsvorganges zu Ionen werden, d. h. von dem Grad der intramolekularen Ionisation. Chemische Gegenwirkung, ob das ein tieferer chemischer Eingriff von der Art der Salzbildung, ob das nur ein Anlagern von Lösungsmittelmolekülen oder Autosolvatation ist, erteilt dem Molekül jene Verhältnisse, die nötig sind, um das Abdissoziieren der im Molekül schon „vorbereiteten" Ionen möglich zu machen.

Zusammenfassung.

1. Es ist der „Salzbildungsvorgang" bei der Einwirkung von Dimethylpyron auf die Essigsäure und die Chloressigsäuren in Benzollösung konduktometrisch verfolgt und die Kryoskopie der bezüglichen Dimethylpyronacetate in Benzol untersucht worden.

2. Es ist festgelegt worden, dass das Maximum der elektrischen Leitfähigkeit bei allen untersuchten Säuren der maximalen Konzentration des zweisäurigen Dimethylpyronacetats zugehört.

3. Es ist gefunden worden, dass die elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Essigsäuren in Benzollösung kleiner ist als ihre elektrische Leitfähigkeit in reinem Zustand.

---

[1]) Bulletin de l'Ac. Imp. d. Sc. **1914**, p. 1172 (Petrograd).

4. Es ist gezeigt worden, dass die elektrische Leitfähigkeit der Chloressigsäuren sich in derselben Reihenfolge ändert, wie ihre Assoziation in Benzol. Die grösseren Werte entsprechen der Monochloressigsäure, die kleineren der Trichloressigsäure. In Gegenwart von Dimethylpyron ändert sich in Benzollösung die elektrische Leitfähigkeit dieser Säurenreihe, ebenso wie ihre Assoziation, in umgekehrter Richtung.

5. Auf Grund der erhaltenen Messergebnisse sind Ausführungen gemacht worden, die zu der Annahme zwingen, dass das Dimethylpyron in Benzollösung in bezug auf den Vorgang des elektrolytischen Zerfalls dieselbe Rolle spielt, wie das Wasser in wässeriger Lösung; in beiden Fällen dissoziieren Oxoniumsalze, die „Hydroniumsalze“ in Wasser, ähnlich den Dimethylpyronaten in Benzol.

6. Es ist die Vermutung ausgesprochen worden, dass den Vorgang der elektrolytischen Dissoziation die intramolekulare Ionisation des Elektrolyten bestimmt, wobei chemische Gegenwirkung (chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel, Solvatation oder Autosolvatation) das Molekül so beeinflussen, dass Abdissoziation der im undissoziierten Elektrolyten intramolekular schon vorhandenen Ionen erfolgt.

Kiew, Polytechnisches Institut, Laboratorium für physikalische Chemie.
Mai bis Oktober 1927.

Zur Frage der Farbe und der Farbgleichgewichte des Phenolphthaleins und seiner Derivate[1].

Von

Eckhart Vogt.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 11. 27.)

Der Übergang der farblosen und in organischen Lösungsmitteln farblos löslichen Phthaleine in ihre intensiv rot bis blau gefärbten Salze in alkalischer Lösung ist eine Erscheinung von theoretischem, wie auch von grossem praktischen Interesse. Indikatoren wie die Phthaleine finden ja nicht nur zu Titrierungen Verwendung, sondern in steigendem Masse auch zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration, auf Grund ihrer Eigenschaft, mit Änderung der Wasserstoffionenkonzentration stetig ihre Farbe zu ändern. Jede Erklärung dieser Farbänderung geht bekanntlich von der von Ostwald begründeten Vorstellung aus, dass Indikatoren schwache Säuren oder Basen sind, die in ionisiertem und ungespaltenem Zustand verschiedene Farbe besitzen, — deren mit der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung sich ändernder Dissoziationsgrad also den Farbumschlag bedingt. Nach der wesentlich durch zahlreiche Arbeiten von Hantzsch begründeten „chemischen Theorie" des Indikatorumschlags können freilich so beträchtliche Farbänderungen, wie die Indikatorumschläge, nicht durch blosse Ionisation erklärt werden, wie die spezielle Ostwaldsche „Ionenfarbentheorie" annahm; sie sind vielmehr stets auf Konstitutionsänderungen zurückzuführen, d. h. auf tautomere Umlagerungen der Indikatorsäuren und -basen[2].

---

[1]) Auszug aus der Dissertation des Verfassers (Marburg 1924). Die Veröffentlichung dieser im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn) ausgeführten Untersuchung wurde auf Wunsch von Herrn Prof. Thiel zurückgestellt, um die Ergebnisse einer Parallelarbeit abzuwarten, die nunmehr abgeschlossen ist: A. Thiel und R. Diehl, Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturwiss. z. Marburg **62**, 471 (1927). S. Nachtrag S. 130.

[2]) Eine ausführliche Darstellung der beiden, ursprünglich in scharfem Gegensatz zueinander stehenden Indikatortheorien und ihre innere Verschmelzung gibt A. Thiel: „Der Stand der Indikatorenfrage", Sammlung Chem. u. chem.-tech. Vorträge **16**, 307 (1911).

Bei der näheren Untersuchung des Farbumschlags der Phthaleine sollen zwei Fragestellungen verfolgt werden:

1. Die mehr chemische Frage nach dem Zusammenhang von Konstitution und Farbe;

2. Die physikalisch-chemische Frage, ob die von Ostwald und Hantzsch begründete Indikatorentheorie quantitativ die Farbumschläge beschreibt, und wie weit die Gleichgewichtskonstanten der Tautomerie- und Ionisationsgleichgewichte zahlenmässig zu berechnen sind.

I. Konstitution und Farbe der Phthaleine.

Die Konstitution der Phthaleine und ihrer Farbsalze hat seit der Entdeckung des Phenolphthaleins durch A. v. Baeyer 1871 zahlreiche Forscher beschäftigt, und es ist interessant, zu beobachten, wie die verschiedenen jeweils herrschenden Grundanschauungen chemischer Forschung sich an diesem Spezialproblem ausgewirkt haben[1]. Als feststehend wird heute wohl allgemein angesehen, dass das farblose Lakton (1) bei der Bildung des Farbsalzes eine chinoide Umlagerung (2)

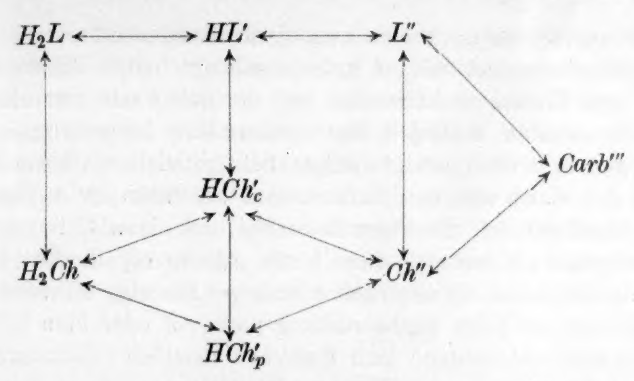
(1) H_2L (2) H_2Ch (3) H_3Carb

erfährt; diese unmessbare schnell verlaufende Reaktion bedingt den Indikatorumschlag. In starken Laugen tritt dann noch eine zweite langsam verlaufende Reaktion ein: die Bildung der wie das Lakton farblosen Carbinolcarbonsäureform (3); diese Reaktion erfolgt durch Anlagerung von H_2O und zwar wahrscheinlich von der laktoiden Form aus durch Sprengung des Laktonringes. Da das laktoide und das chinoide Phthalein zweibasische Säuren sind und die Carbinolcarbonsäure dreibasisch ist, so ergibt sich ein recht verwickeltes Gleichgewichtsschema[2] für die möglichen Umlagerungen und Ionisationen:

---

[1] Siehe Dissertation des Verfassers.

[2] A. Thiel, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 479 (1922).



In dem Schema sind zur Vereinfachung die am Gleichgewicht beteiligten $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen weggelassen; HCh'_c bedeutet das an der Carboxylgruppe, HCh'_p das an der Phenolgruppe ionisierte primäre Anion. Von der Carbinolcarbonsäureform ist nur das tertiäre Ion berücksichtigt, da im allgemeinen nur dieses durch die Hydratation bei grosser Hydroxylionenkonzentration gebildet wird; die beiden anderen Ionen und die ungespaltene Säure sind nur aus den völlig entfärbten Lösungen durch Ansäuern unter besonderen Vorsichtsmassregeln zu erhalten[1]).

Die naheliegendste Annahme wäre nun, in dem Schema allen chinoiden Formen die charakteristische rote Farbe zuzuschreiben, die laktoiden und Carbinolcarbonsäureformen dagegen als farblos zu betrachten. Während man mit dieser Annahme das Verhalten der Phthaleine auch qantitativ meist vollständig erklären kann, so ergeben sich bereits Schwierigkeiten bei den Carboxylestern der Phthaleine und bei den verwandten Sulfonphthaleinen. Die tiefgefärbten alkalischen Lösungen von Stoffen dieser beiden Körperklassen werden beim Ansäuern nicht farblos, sondern gelb. Mit der einfachen „Chinontheorie" ist dieser Farbwechsel nicht zu erklären, wohl aber mit Hilfe einer Anschauung, die vor allem S. F. Acree[2]) begründete und als „Chinonphenolattheorie" bezeichnete. Zu derselben Ansicht kam übrigens im Grunde auch Baeyer[3]) bei seinem Studium der Triphenylmethanfarbstoffe. Nach beiden Autoren genügt es zum Zustandekommen der charakteristischen selektiven Absorption der Triphenylmethanfarbstoffsalze nicht, dass ein Phenolring chinoide Struktur annimmt; es muss

[1]) Kober und Marshall, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1424 (1912).

[2]) S. F. Acree und Mitarbeiter, Amer. Chem. Journ. **39**, 528, 649, 789 (1908); **42**, 115 (1909).

[3]) Ann. d. Chemie **354**, 152 (1907).

vielmehr ausserdem noch eine zum Zentralkohlenstoffatom *p*-ständige Phenolgruppe ionisiert sein, d. h. Salz gebildet haben. Erst diese Verbindung von Chinon und Phenolat soll die tiefe Farbe der alkalischen Lösung hervorrufen, während eine undissoziierte Phenolgruppe in Verbindung mit dem Chinonring weniger tiefe gelbliche Farbtöne bedinge. Dies ist das Fazit aus den Erfahrungen an zahlreichen Stoffen der Triphenylmethanreihe, die Phenolhydroxyl und einen Chinonkern enthalten; allgemein lösen sich diese Stoffe gelb in organischen Lösungsmitteln und in saurer bis neutraler wässeriger Lösung, während Zugabe von Alkali eine auffällige Farbvertiefung nach rot oder blau hervorruft.

Besonders einleuchtend sind Baeyers Beispiele: Benzaurin:

$$C_6H_4-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_6H_4OH}{\diagdown C_6H_4=O}$$

löst sich in organischen Lösungsmitteln gelb, die alkalische Lösung zeigt dasselbe Absorptionsband wie Phenolphthalein. Im Gegensatz dazu löst das *p*-Oxydiphenylphthalid:

$$\begin{matrix} C_6H_4 & \diagdown & & \diagup & C_6H_5 \\ | & & C & & \\ COO & \diagup & & \diagdown & C_6H_4OH \end{matrix}$$

sich gelb in Lauge:

$$\begin{matrix} C_6H_4 & \diagdown & & \diagup & C_6H_5 \\ | & & C & & \\ COONa & & & \diagdown & C_6H_4=O. \end{matrix}$$

Damit ist erwiesen, dass in der Tat die Kombination Chinon—Phenolat die charakteristische Phthaleinfarbe hervorruft, dagegen nicht die Kombination Chinon—Benzoat. Ganz im Einklang damit steht, dass zur Auflösung des Phenolphthaleins zu seiner roten Farbsalzlösung zwei Äquivalente Lauge benötigt werden[1], da in der Farbform zwei Säuregruppen ionisiert sein müssen.

In dem Gleichgewichtsschema des Phenolphthaleins würde nach der Chinonphenolattheorie die rote Farbe nur den Ionen Ch'' und HCh'_p zukommen, während H_2Ch und HCh'_c gelb wären. Von den beiden primären Ionen muss wegen der grösseren Azidität der Carboxylgruppe gegenüber dem Phenolhydroxyl das gelbe HCh'_c stark vorherrschen. Es wäre zu erwarten, dass sich in höheren Säurestufen die gelben Formen durch eine Änderung der Absorptionskurvenform bemerkbar machten; allein die Messungen von L. Jungfer[2] haben bei keiner Säurestufe An-

[1] R. Meyer und Spengler, Ber. d. D. Chem. Ges. **38**, 1318 (1905).

[2] Diss. Marburg 1923.

zeichen für das Vorhandensein gelber Formen ergeben. Dieser Befund ist nun freilich kein Argument gegen die Chinonphenolattheorie; er würde vielmehr nur anzeigen, dass nicht nur die freie Säure, sondern auch das primäre Ion praktisch ausschliesslich in laktoider Form vorhanden ist und erst das sekundäre Ion chinoid auftritt[1]). Bevor beim Ansäuern der roten alkalischen Phthaleinlösung die gelben Formen auftreten können, findet eben Laktonbildung statt. Ist die Laktonbildung verhindert, durch Veresterung der Carboxylgruppe, so tritt tatsächlich der Umschlag in gelb ein, wie beim Methylester des Phenolphthalein:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \diagdown \quad \diagup C_6H_4OH \\ | \qquad\quad C \\ COOCH_3 \quad \diagdown C_6H_4{=}O \end{array}$$

und dem Äthylester des Tetrabromphenolphthalein:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \diagdown \quad \diagup C_6H_2Br_2OH \\ | \qquad\quad C \\ COOC_2H_5 \quad \diagdown C_6H_2Br_2{=}O, \end{array}$$

die sich in Alkohol gelb bzw. orangegelb, in Alkali violett bzw. blau lösen. Gegen die Chinonphenolattheorie spricht zwar das Verhalten einzelner Phenoläther von Phthaleinen; da bei ihnen durch die Alkylierung die Phenolgruppe an der Salzbildung verhindert ist, sollten sie in alkalischer Lösung nur gelbe Farbtöne zeigen; tatsächlich zeigen einzelne Äther die tiefe Phthaleinsalzfarbe, freilich in geringerer Intensität[2]); doch ist diese schwache Färbung wohl durch Verunreinigung mit Phthalein zu erklären[3]).

Wie die Phthaleinester, so schlagen auch die Sulfonphthaleine beim Ansäuern von rot bzw. blau nach gelb um. Die Sulfonphthaleine enthalten statt der Carboxylgruppe der Phthaleine eine Sulfosäuregruppe,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \diagdown \quad \diagup C_6H_4OH \\ | \qquad\quad C \\ SO_3H \quad \diagdown C_6H_4{=}O, \end{array}$$

die anscheinend zur Laktonbildung nicht fähig ist; so erhält sich in saurer und neutraler Lösung wie auch im festen Zustand der chinoide

---

[1]) Dass nur das sekundäre Ion des Phenolphthaleins und nicht auch das primäre ot gefärbt ist, schloss übrigens ganz unabhängig von der Chinonphenolattheorie bereits osenstein, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1117 (1912) aus seiner quantitativen Verfolung des Farbumschlags.

[2]) C. Nourisson, Ber. d. D. Chem. Ges. **19**, 2106 (1886); W. R. Orndorff und lack, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 679 (1917).

[3]) Diese Vermutung ist neuerdings durch A. Thiel und R. Diehl loc. cit. bestätigt.

Ring. Auch dieser Farbumschlag dürfte wohl allein in der Chinonphenolattheorie seine Erklärung finden.

Bei den Phthaleinen kommt man, wie erwähnt, mit der einfachen Chinontheorie aus — solange man die Ester ausser Betracht lässt —, weil hier die gelben Formen fehlen. Daraus ist es wohl zu erklären, dass die Chinonphenolattheorie lange Zeit wenig Beachtung gefunden hat. Der Hauptgrund dafür ist freilich, dass ihr vom Standpunkt der Umlagerungstheorie der Indikatoren zunächst erhebliche Bedenken entgegenstehen[1]; denn hier wird ja ein grundlegender Farbwechsel durch blosse Ionisation einer Phenolgruppe erklärt, eine Deutung, die ganz auf dem Boden der alten Ionenfarbentheorie zu stehen scheint. Allein dieses Bedenken verschwindet bei Berücksichtigung neuerer Forschung, und zwar in zweifacher Richtung.

Einerseits hat sich die Ansicht, dass jede Änderung der Farbe bei der Bildung von Salzen mit farblosen Metallatomen auf intramolekulare Umlagerung zurückzuführen ist, neuerdings als zu extrem gefasst erwiesen[2]. Ein für das Auge auffälliger Farbwechsel beruht vielfach nur auf einer Verschiebung eines Absorptionsbandes, die von einer geringfügigen Zustandsänderung desselben Chromophors herrühren kann. Auf eine wirkliche Konstitutionsänderung wird man mit Sicherheit höchstens aus tiefergreifenden Änderungen des Absorptionskurventypus, wie dem Verschwinden oder Neuauftreten von Absorptionsbändern schliessen dürfen.

Andererseits deuten neuere Arbeiten besonders von P. Pfeiffer[3] darauf hin, dass gerade bei den Triphenylmethanfarbstoffen mit der Salzbildung eine Konstitutionsänderung verbunden ist, die den starken Farbwechsel hervorruft; dieser Farbumschlag beruht nun hier auch, wie wir sehen werden, auf einer grundlegenden Änderung des Absorptionsspektrums.

Pfeiffer vergleicht die Salzbildung basischer und saurer Triphenylmethanfarbstoffe mit den tieffarbigen Anlagerungsverbindungen von Mineralsäuren und Schwermetallsalzen an Ketone und Aldehyde, für die er festgestellt hatte, dass der Carbonylsauerstoff durch seinen freien

---

[1]) A. Thiel, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 479 (1922).

[2]) Vgl. vor allem H. v. Halban, Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 434 (1923); auch Thiel, Dassler und Wülfken (Fortschritte der Chemie, Physik und physikal. Chemie **18**, 79 [1924]) beschreiben Fälle von Farbänderung durch Salzbildung in chromophoren Gruppen ohne Konstitutionsänderung des Moleküls.

[3]) Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1922.

Valenzrest den positiven Bestandteil von Säure oder Salz anlagert; indem er nun annahm, dass das Metall- oder Wasserstoffion mehr als diesen ursprünglich freien Valenzrest des Sauerstoffs absättigt, d. h. auch einen Teil der dem Kohlenstoffatom zugewandten Valenzkraft in Anspruch nimmt, kam er zu der Vorstellung, dass am Kohlenstoffatom der entsprechende Valenzteil frei wird; dieses wird also ungesättigt und erhält dadurch Chromophorfunktion in dem entstehenden halochromen Salz:

$$\begin{matrix} R_1 \searrow & & \\ & C{=}O \;.\;.\;.\; H(Me)X. \\ R_2 \nearrow & \downarrow & \end{matrix}$$

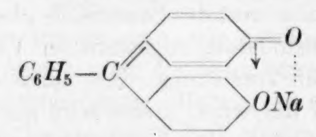
Auf dieser einfachen einleuchtenden Grundlage baut sich Pfeiffers Theorie der Halochromie auf, die nun auch auf das Konstitutionsproblem der Triphenylmethanfarbstoffsalze ein ganz neues Licht wirft. Pfeiffer zeigt nämlich[1]) an einer Reihe verschieden substituierter aromatischer Oxyketone und Oxysäuren, dass die halochromen Additionsverbindungen dieser Stoffe in ihren Lösungsfarben genau in gleicher Weise durch verschiedene Substitution beeinflusst werden, wie ihre gewöhnlichen Alkalisalze. Diese Parallelität lässt sich nach Pfeiffer nur durch die Annahme erklären, dass auch den Alkalisalzen derselbe Chromophor zukommt, wie den halochromen Salzen, dass also hier das Alkaliion koordinativ an den Carbonylsauerstoff gebunden ist, entsprechend der Formel:

$$\begin{matrix} & O{-}Me & \\ C_6H_4 & \vdots & , \\ & C{=}O & \\ R \nearrow & \downarrow & \end{matrix}$$

man hätte es also mit „intramolekularen halochromen" Verbindungen zu tun. Diese intramolekulare Halochromie ist nun für Pfeiffer auch die Erklärung des Parallelismus[2]), den er zwischen der unter starker Farbvertiefung erfolgenden Salzbildung der Triphenylmethanfarbstoffe und den halochromen Additionsreaktionen an gewisse ungesättigte Ketone aufzeigt, die verwandte Struktur mit den Triphenylmethanfarbstoffen zeigen, ohne aber einen Chinonring zu enthalten. Aus diesem ganzen Gedankengang folgt, dass der chinoide Ring gar nicht unbedingt erforderlich ist für das Auftreten der tiefen Farbe bei der Salzbildung der Triphenylmethanfarbstoffe, dass er also, selbst wenn vorhanden, doch nicht als der Chromophor dieser Körper anzusehen ist, wie man gemeinhin annahm. Als solcher ist vielmehr nach Pfeiffer das durch

[1]) Loc. cit. S. 55.
[2]) Loc. cit. S. 146.

intramolekulare Nebenvalenzbeanspruchung des Sauerstoffatoms ungesättigt gewordene Ketonkohlenstoffatom anzusehen:



Pfeiffers Ansichten wurden von J. Lifschitz[1]) aufgenommen, der versuchte, ihnen vom optischen Standpunkt durch Diskussion der Absorptionskurven die notwendige Ergänzung zu geben. Lifschitz glaubt, allgemein zwischen zwei Typen von Absorptionskurven farbiger organischer Verbindungen unterscheiden zu können:

1. Kurven mit breiten, flachen und wenig intensiven Banden, die zuweilen in anderem Lösungsmittel oder im Dampfzustand sich als Systeme von Einzelbanden auflösen lassen. Schon die einfachsten ungesättigten Stoffe mit selektiver Absorption gehören zu diesem Typ: z. B. Äthylen und Acetylen mit den Chromophoren $C=C$ und $C\equiv C$. Auch die Chinone gehören hierher.

2. Kurven mit schmalen intensiven Banden, die einen steilen Anstieg zu einem scharfen Maximum zeigen. Diesem Typ gehören einerseits viele Farbstoffsalze an, andererseits die tiefgefärbten organischen Molekülverbindungen und freien Radikale, bei denen man z. T. schon längere Zeit, z. T. erst nach den Pfeifferschen Anschauungen ein ungesättigtes Einzelkohlenstoffatom als Chromophor ansieht. Ebensolche Einzelresonatoren betrachtet daher Lifschitz auch als Chromophore der Farbstoffsalze mit scharfen Banden, zu denen die Phthaleine gehören.

Eine sichere Unterscheidung der beiden Typen von Absorptionsbändern ist in der Praxis wohl oft nicht möglich; immerhin zeigen die von Lifschitz angeführten Beispiele den Unterschied meist deutlich und führen so auch vom rein optischen Standpunkt aus zu dem Schluss, dass nicht der chinoide Ring der Chromophor der Farbstoffsalze sein kann.

In weiterer Verfolgung der Pfeifferschen Vorstellung drängt sich nun die Vermutung auf, dass der freie Valenzrest des Ketonkohlenstoffs sich über die konjugierten Doppelbindungen des Chinonringes zum Zentralkohlenstoffatom hin fortgepflanzt und somit dieses der eigentliche Chromophor wird[2]):

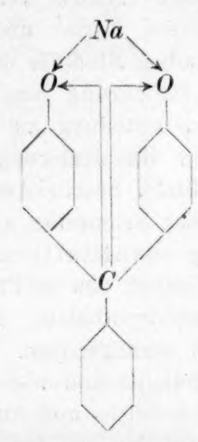
[1]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **16**, 101, 140 und 269 (1917).

[2]) Auf die Bedeutung des Zentralkohlenstoffatoms für die Farbe der Phthaleine wies bereits A. Thiel hin. Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 479 (1922).

$$C_6H_5-\underset{\downarrow}{C}\begin{matrix}\nearrow C_6H_4O \\ \searrow C_6H_4O\end{matrix}\Big\} Na.$$

Durch die Nebenvalenzbetätigung des Chinonsauerstoffatoms wird sich der Chinonkern mehr dem „Phenolzustand" nähern; es folgt daraus leicht die Vorstellung, dass sich beide Phenolringe der Dioxy-Triphenylmethanderivate in ihren tieffarbigen alkalischen Lösungen im gleichen Zustand befinden und gemeinsam ein Metalläquivalent binden[1]).

Diese Vorstellung stimmt mit dem Kern der alten Baeyerschen „Schwingungstheorie" überein, die unter Benutzung der Superoxydformel des Chinons annahm, dass die vierte Valenz des Zentralkohlenstoffatoms zwischen den Phenolsauerstoffatomen hin und her schwingt und sich mit dem ebenso pendelnden Metallatom ablöst:



Der schon von Baeyer erkannte Grundgedanke ist, dass das Metallion, zu zwei Sauerstoffatomen in Beziehung steht, die an zwei Benzolringen in p-Stellung zu einem verbindenden Zentralkohlenstoffatom stehen. Durch diese besondere Konfiguration erhält das Zentralatom einen ungesättigten und chromophoren Zustand.

Der Vorstellung, dass Ionen in organischen Molekülen bisweilen nicht einer bestimmten Valenzstelle zugeordnet werden können, sondern von einem Gesamtkomplex gebunden werden, begegnet man

[1]) Verwandte Anschauungen entwickelte bereits Hantzsch, Ber. d. D. Chem. Ges. 52, 15 (1919) für die basischen Triphenylmethanfarbstoffe, die sich ganz analog formulieren lassen. Doch erscheint seine Einführung der „Konjunktionsformeln" noch nicht so zwingend, weil er an der chromophoren Funktion eines chinoiden Kerns festhält.

öfters in der neueren Literatur[1]). Es sind das ja dieselben Anschauungen, die uns im Gebiet der anorganischen Chemie durch A. Werner schon länger geläufig sind.

Mit der Auffassung des Zentralkohlenstoffatoms als Chromophor erhält nun erst die grosse optische Ähnlichkeit[2]) Licht, die zwischen den Farbstoffsalzen und den Halochromieverbindungen der Triphenylcarbinolderivate besteht, bei denen man wohl allgemein in dem ungesättigten Zentralkohlenstoffatom den Träger der basischen und der Farbeigenschaften sieht.

Die entwickelte Vorstellung vom Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution der Phthaleine fand in experimentellen Untersuchungen an einigen Phthaleinen eine Stütze. Von A. Thiel und seinen Mitarbeitern wurde der Einfluss verschiedener Substitutionen in den drei Benzolringen auf Farbe und Farbgleichgewichte der Phthaleine einem systematischen Studium unterzogen. Es gelang, die Produkte der schrittweisen Einführung von 1 bis 4 Halogenatomen in die beiden Phenolkerne (in *o*-Stellung zu *OH*) darzustellen[3]). Die Wirkung dieser sukzessiven Halogenierung auf die Indikatoreigenschaften wurde bereits qualitativ beschrieben[4]). In der vorliegenden Arbeit wurden die Körper der Bromreihe auf ihre Absorptionskurven und ihren Indikatorumschlag quantitativ untersucht. Zum Vergleich wurde das Phenolphthalein selbst, das im Phthalring vollständig chlorierte Derivat (Phenoltetrachlorphthalein) und der Äthylester des Tetrabromphenolphthaleins[5]) herangezogen. Gleichzeitig wurden von L. Jungfer[6]) alkylierte Phthaleine und von R. Diehl[7]) die noch vervollständigte Chlorreihe, sowie Nitro- und Amidophthaleine untersucht.

Die Absorptionskurven stellen in der üblichen Darstellung den Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten $\left(\varepsilon = \frac{1}{cd} \log \frac{J_0}{J}\right)$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ dar.

---

[1]) Z. B. W. Dilthey, Ber. d. D. Chem. Ges. **53**, 261 (1920); H. Kauffmann, Ber. d. D. Chem. Ges. **52**, 1922 (1919) und E. Fierz und H. Köchlin, Helv. chim. act. 1, 210 (1919).

[2]) R. Meyer und Fischer, Ber. d. D. Chem. Ges. **44**, 1947 (1911) und **46**, 80 (1918).

[3]) A. Thiel und Fr. Müller, Ber. d. D. Chem. Ges. **55**, 1312 (1922).

[4]) A. Thiel, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 479 (1922).

[5]) Dargestellt nach R. Nietzki und E. Burkhardt, Ber. d. D. Chem. Ges. 30, 175 (1897).

[6]) Marburger Diss. **1923**.

[7]) A. Thiel und R. Diehl, loc. cit.

Sie wurden im sichtbaren Spektralgebiet mit dem Spektralphotometer von König-Martens-Grünbaum, im Ultraviolett mit einer photoelektrischen Einzellenanordnung nach H. v. Halban und H. Geigel[1]) aufgenommen.

Fig. 1 zeigt die Absorptionskurve des gelben Tetrabromphenolphthaleinäthylesters (in Alkohol; Kurve 1) und seines tiefblauen Farbsalzes (in Alkohol: Kurve 2 und in Wasser: Kurve 3). Die tiefe Farbe des Estersalzes (Chinonphenolations!) ist ebenso wie die der Phthalein-

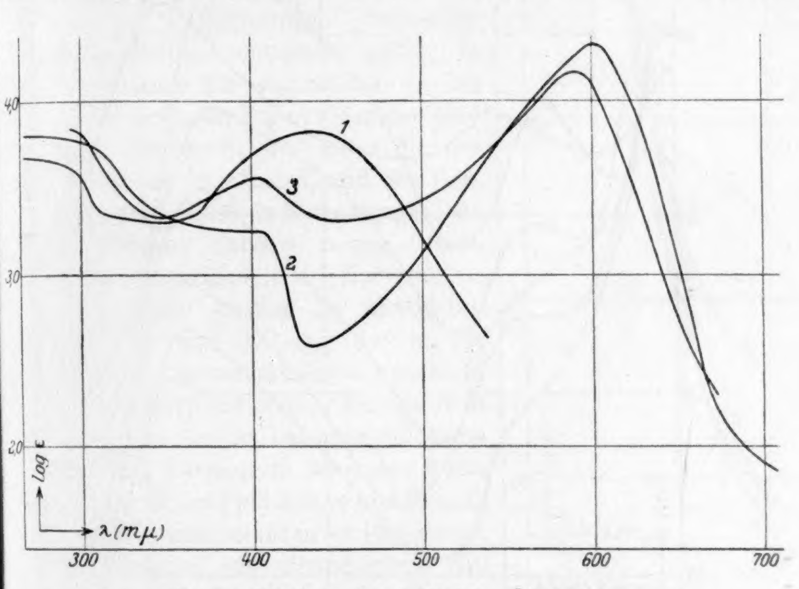


Fig. 1. Tetrabromphenolphthalein—Äthylester.
In Alkohol. 2 Kaliumsalz des Esters in Alkohol. 3 Kaliumsalz des Esters in Wasser.

alze (Fig. 2) bedingt durch ein intensives, steil verlaufendes Absorpionsband mit scharfem Maximum im Gelb, das begleitet ist von einem chwächeren Absorptionsbande bei 400 mμ. Dieses letztere ist in der lkoholischen Lösung freilich so von der beginnenden Allgemeinabsorpion überlagert, dass es nur als Buckel erscheint. Am deutlichsten rscheint dieses Band beim Phenolphthalein (Fig. 2) und zeigt hier ffenbar denselben Verlauf, wie das Farbband im Grün; wie dieses eigt es von beiden Seiten her mit fast gleichbleibender Steilheit bis

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 214 (1920).

zum Scheitelpunkt an, dessen Wellenlänge scharf definiert ist[1]. Dagegen zeigt der Ester (Chinonphenol!) ein viel flacheres, runderes Band, dessen Maximum (bei etwa 430 mμ) längst nicht so scharf anzugeben ist. Bei der Salzbildung ändert sich also der ganze Typus

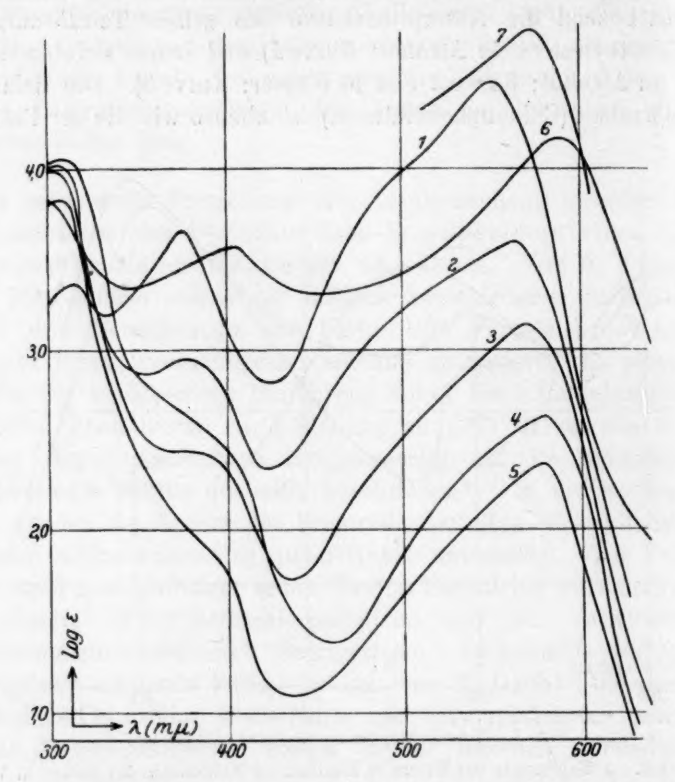


Fig. 2. *1* Phenolphthalein. *2* Dibromphenolphthalein. *3* Tribromphenolphthalein. *4* Tetrabromphenolphthalein. *5* Tetrachlorphenolphthalein. *6* Tetrabromphenolphthalein—Äthylester. 7 Phenoltetrachlorphthalein.

der Absorptionskurve tiefgreifend. Diese Änderung wäre nach allen Erfahrungen schwer mit einer blossen Dissoziation ohne Konstitutionsänderung zu erklären; sie wird verständlich durch die skizzierte Vor-

[1]) Die geringe Abrundung der Farbbandmaxima in den Kurvenbildern ist z. T. noch auf mangelhafte Monochromasie des Lichtes zurückzuführen, das im Spektralphotometer bei Verwendung einer kontinuierlichen Lichtquelle zur Messung kommt. Kann man nämlich das Maximum mit einer Quecksilberlinie messen, so erhält man bis zu 15% höhere Werte, als mit der Nernstlampe.

stellung, nach der die Farbe von Chinonphenol und Chinonphenolat durch ganz verschiedene Chromophore bedingt ist, und zwar ist der Übergang von dem flachen Band des Chinonphenols zu den beiden steilen Farbbändern der Chinonphenolatformen ein schönes Beispiel für die Geltung der Vorstellungen von Lifschitz.

Die Absorptionskurven der untersuchten Phthaleine in der Farbsalzform sehen wir in Fig. 2. Die Phthaleine waren zur Messung in Pufferlösungen derjenigen Wasserstoffionenkonzentration gelöst, in der sie maximale Färbung besitzen[1]). Die Kurven der farblosen Formen dagegen sind in Fig. 3 dargestellt, und zwar die der laktoiden Form (in Alkohol) und der Carbinolcarbonsäureform (in Natronlauge). Die beiden farblosen Formen zeigen keinen deutlichen Unterschied in der Kurvenform; es ist ein steiler Anstieg der Absorption zwischen 400 und 300 mμ, der in der ultravioletten Allgemeinabsorption ausläuft. Dieser Kurventyp ist keine Besonderheit der Phthaleine; er ist bei allen farblosen aromatischen Körpern in ähnlicher Form erkennbar, z. B. bei Phthalsäure und Phenol, den beiden Grundsubstanzen der Phthaleine. Derselbe Anstieg zur ultravioletten Allgemeinabsorption ist auch in den Kurven der Farbsalzformen (Fig. 2) vorhanden, und zwar übt die Halogenierung auf diesen Teil der Absorptionsspektren keinen deutlich erkennbaren Einfluss aus.

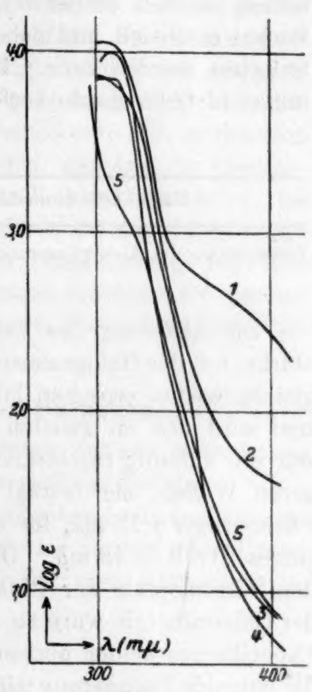


Fig. 3.

1 Tetrabromphenolphthalein in Maximalfärbung. 2 Dibromphenolphthalein in 0·1 norm. *NaOH*. 3 Tribromphenolphthalein in 0·1 norm. *NaOH*. *4* Tetrabromphenolphthalein in 0·1 norm. *NaOH*. 5 Tetrabromphenolphthalein in Alkohol.

Im sichtbaren Gebiet dagegen fällt sofort der Einfluss der Halogenierung auf die Lage der beiden Farbbänder auf. Mit der schritt-

[1]) Die Kurve des Phenolphthaleins entstammt den Messungen von L. Jungfer, loc. cit. Die Absorptionsspektren von Phenolphthalein und den drei Tetrahalogenderivaten wurden bereits von Howe und Gibson, Phys. Rev. **10**, 767, 779 (1918) aufgenommen; da bei ihren Messungen jedoch keine definierten *H*-Ionenkonzentrationen hergestellt waren, so ist vermutlich nicht immer die Maximalfärbung erreicht worden. Qualitativ stimmen die Messungen mit den unseren überein.

weisen Einführung von Bromatomen in die beiden Phenolringe werden beide Bänder in gleicher Weise schrittweise nach längeren Wellen und abnehmender Absorption verschoben. Das schwächere Band im Ultraviolett gerät dabei immer mehr in den Anstieg zur Allgemeinabsorption hinein, so dass es bei den höher halogenierten Körpern nur noch als Buckel erscheint, und daher in der Lage seines Maximums nicht mehr festgelegt werden kann. Dagegen wurde die Verschiebung des Maximums in Grün genau verfolgt, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 1.

Eingeführte Bromatome	$0 \rightarrow 2$	$2 \rightarrow 3$	$3 \rightarrow 4$
Verschiebung des Absorptionsmaximum: $\Delta \lambda$	12 $m\mu$	9 $m\mu$	9 $m\mu$
$\Delta \log \varepsilon$	0·88	0·46	0·50

Die Änderung des Extinktionskoeffizienten, d. h. also der Farbstärke, mit der Halogenierung ist auf eine Verschiebung des Tautomeriegleichgewichts zwischen laktoider und chinoider Form zurückzuführen und wird uns im zweiten Teil näher beschäftigen. Hier interessiert nur die auffällig regelmässige Verschiebung des Maximums nach längeren Wellen; sie beträgt für die zweifache Bromierung des einen Phenolringes[1]) 12 $m\mu$, für die weitere Bromierung des zweiten Phenolringes $9 + 9 = 18$ $m\mu$. Dies Verhalten ist nun für die Frage nach dem Chromophor der Phthaleinsalze von höchstem Interesse. Nach der Chinontheorie wäre zu erwarten, dass die Halogenierung des ersten Phenolkernes keinen nennenswerten Einfluss auf die Farbe hätte; denn die chinoide Umlagerung wird schwerlich der halogenfreie Kern erfahren, weil die primäre Salzbildung natürlich an dem stärker sauren halogenierten Phenolkern erfolgt. Erst die Halogenierung des zweiten Phenolkerns würde den chinoiden Ring und damit den Chromophor des Moleküls treffen; erst jetzt wäre also eine Farbänderung zu erwarten. Während die ersten subjektiven Beobachtungen der Farbtöne unserer Körper dieses Verhalten anzudeuten schienen[2]), ergaben unsere Messungen, dass die Halogenierung beider Phenolkerne einen bathochromen Effekt von gleicher Grössenordnung hat, freilich ist die Halogenierung des zweiten Kerns etwas wirksamer. Auch die Ein-

[1]) Die Untersuchung des Monobromphenolphthaleins wurde zurückgestellt, da das Präparat noch nicht in genügender Reinheit vorlag. Die nach Abschluss vorliegender Arbeit von R. Diehl ausgeführte Untersuchung der vollständigen Chlorreihe ergab eine ganz analoge Gesetzmässigkeit.

[2]) A. Thiel, Zeitschr. f. physik. Chemie 100, 479 (1922).

führung von vier Chloratomen in den Phthalkern verschiebt das Farbbandmaximum um 22 $m\mu$ nach rot, was gleichfalls nach der Chinontheorie unverständlich bliebe.

Beides, die Gleichberechtigung der beiden Phenolkerne in bezug auf den optischen Effekt der Halogenierung und die nahezu gleiche Wirkung der Halogenierung im Phthalkern auf die Farbe, macht es unmöglich, dass ein bevorzugter Benzolring durch seine chinoide Struktur farbgebend ist; die experimentellen Befunde sprechen vielmehr entschieden dafür, dass die beiden Phenolkerne sich in gleichem oder doch sehr angeglichenem Zustand befinden, und dass der Chromophor der tieffarbigen Phthaleinsalze das Zentralkohlenstoffatom ist, das von allen drei Benzolkernen gleich weit entfernt ist, das daher durch Substitution in jedem der drei Kerne eine Beeinflussung derselben Grössenordnung erfahren kann. Dieses Ergebnis erscheint als wesentliche experimentelle Stütze der oben skizzierten Vorstellung von Konstitution und Farbe der Phthaleine.

II. Die Farbgleichgewichte der Phthaleine.

1. Der Farbumschlag der einzelnen Phthaleine und die Berechnung ihrer „scheinbaren" Dissoziationsgleichgewichte.

Die von Ostwald geschaffene physikalisch-chemische Indikatorentheorie betrachtet die Indikatoren als schwache Säuren oder Basen, die dem Massenwirkungsgesetz gehorchen. Für eine einbasische Indikatorsäure gilt also:

$$HJ = H^{\cdot} + J'$$

$$\frac{[H^{\cdot}][J']}{[HJ]} = K \tag{1}$$

oder

$$\frac{[J']}{[HJ]} = \frac{K}{[H^{\cdot}]}. \tag{2}$$

Für die Geltung dieser Beziehung ist es gleichgültig, ob zur Dissoziation eine tautomere Umwandlung hinzutritt, wie es die chemische Indikatorentheorie verlangt; nur der Zahlenwert der Konstanten ist ein anderer, je nachdem, ob man unter HJ und J' die Gesamtkonzentrationen von ungespaltener Säure und Ion oder nur die Einzelkonzentration einer bestimmten Form versteht. Durch die Tautomeriegleichgewichte, die ebenfalls dem Massenwirkungsgesetz gehorchen, stehen ja zwei tautomere Formen derselben Dissoziationsstufe bei jeder $H^{\cdot}$-Konzentration in konstantem Verhältnis zueinander[1]. Wir haben

[1] Vgl. N. Bjerrum, „Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen". Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge **21**, 1 (1914).

es also mit „wahren“ und „scheinbaren“ Dissoziationskonstanten zu tun, wie bei Ammoniak oder Kohlendioxyd.

Bezeichnet man mit α den Dissoziationsgrad oder Umschlagsgrad des Indikators, d. h. den Bruchteil der vorhandenen Indikatormenge, der als Ion von der einen Farbe vorliegt, so ist $1-\alpha$ der Anteil an freier Säure von der anderen Farbe, und man erhält:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K_J}{[H^\cdot]}, \tag{3}$$

eine Gleichung, die besagt, dass der Umschlagsgrad eines jeden Indikators eine eindeutige Funktion der $H^\cdot$-Konzentration der Lösung ist. Besonders anschaulich ist eine graphische Darstellung dieser Abhängigkeit, in der man α als Funktion des „Wasserstoffionenexponenten“ oder der „Säurestufe“ $p_H = -\log[H^\cdot]$ darstellt. Man erhält die „Umschlagskurve“ oder „Charakteristik“ des Indikators, deren Gestalt bei allen azidimetrisch einwertigen Indikatoren, die dem Massenwirkungsgesetz gehorchen, völlig gleich sein muss. Allein die Lage der Kurve in der Säurestufenreihe ändert sich mit der Dissoziationskonstante; und zwar ist der Mittelpunkt der Kurve durch eine sehr anschauliche Beziehung festgelegt: ist der Indikator zur Hälfte umgeschlagen, d. h. $\alpha = 1-\alpha$, so wird nach (3) $[H^\cdot] = K_J$; die „Halbwertstufe“ eines Indikators ist gleich dem negativen Logarithmus der Indikatorkonstante, den Bjerrum als „Indikatorexponent“ bezeichnet:

$$p_{H^{1/2}} = -\log K_J = p_J.$$

Experimentell bestimmt man den Umschlagsgrad α auf kolorimetrischem oder genauer auf spektralphotometrischem Wege, indem man das Verhältnis der Farbstärke einer teilweise umgeschlagenen Lösung zur Grenzfärbung ermittelt, bei der der Indikator als vollkommen dissoziiert (bzw. undissoziiert) angesehen werden darf. Führt man die Messung bei verschiedenen Lösungen von bekannter $H^\cdot$-Konzentration aus, so stellt eine Berechnung der K-Werte eine Prüfung der Ostwaldschen Theorie dar. Die exaktesten Prüfungen der Theorie an einwertigen Indikatoren sind von A. Thiel, A. Dassler und F. Wülfken[1] ausgeführt.

Das Phenolphthalein, an dem schon frühzeitig versucht wurde, die Ostwaldsche Theorie zu verifizieren, zeigt Abweichungen, die sich erst bei Berücksichtigung seiner Natur als zweibasische Säure

[1] Fortschritte der Chemie, Physik und phys. Chemie 18, 79 (1924).

erklärten. Für eine zweibasische Säure gelten zwei Massenwirkungsgleichungen:

$$\frac{[H^{\cdot}][HJ']}{[H_2J]} = K_1 \tag{4}$$

$$\frac{[H^{\cdot}][J'']}{[HJ']} = K_2. \tag{5}$$

Nimmt man an, dass die farbige Form nur als sekundäres Ion vorliegt[1]), so ist:

$$\alpha = \frac{[J'']}{[H_2J]+[HJ']+[J'']}, \qquad \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{[J'']}{[H_2J]+[HJ']}. \tag{6}$$

Setzt man (4) und (5) in (6) ein (z. B. durch Elimination von $[J'']$ und $[HJ']$), so erhält man:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^{\cdot}]([H^{\cdot}]+K_1)}. \tag{7}$$

Ein Vergleich von (7) mit (3) S. 116 zeigt, dass jetzt $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ in anderer, komplizierterer Weise von $[H^{\cdot}]$ abhängt; d. h. die Umschlagskurve muss einen anderen Verlauf haben, als vorher. Versucht man in einem solchen Falle einfach nach (3) die Konstante zu berechnen, so werden die K-Werte durch das quadratische Glied von $[H^{\cdot}]$ in (7) einen Gang zeigen. Um nun andererseits aus den experimentellen Daten für α und $[H^{\cdot}]$ die beiden Konstanten in (7) auszurechnen, muss man zwei Gleichungen mit den beiden Unbekannten K_1 und K_2 ansetzen, also zwei Wertpaare von α und $[H^{\cdot}]$ verwenden. Man kann dann den Ansatz (7) prüfen, indem man aus den so berechneten Konstanten K_1 und K_2 für alle $[H^{\cdot}]$-Werte, bei denen gemessen wurde, nach Gleichung (7) $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ berechnet und die berechneten Werte mit den experimentellen Werten vergleicht. So ist L. Rosenstein[2]) verfahren, der kolorimetrisch den Umschlagsgrad von Phenolphthalein in Gemischen von NH_3 und NH_4Cl bestimmte und seine Messungen für zwei Grenzfälle berechnete:

1. wie oben angenommen: das primäre Ion ist farblos, und nur das sekundäre liefert die Farbe;

2. das primäre Ion ist ausschliesslich in der farbigen Form vorhanden, ebenso dann natürlich das sekundäre; farblos ist nur die freie Säure.

Für die erste Annahme erhielt er bessere Übereinstimmung.

---

[1]) Diese, mit den Folgerungen der Chinonphenolattheorie (S. 105) übereinstimmende Annahme ist zuerst von R. Wegscheider, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 510 (1908), mit Erfolg zur Berechnung des Phthaleinumschlags verwandt worden.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1117 (1912).

Die Ableitung von (7) berücksichtigt keine tautomere Umlagerung, K_1 und K_2 sind also scheinbare Dissoziationskonstanten. Zieht man mit Rosenstein die Umwandlung Laktoid-Chinoid in Betracht, so besagt das für seine erste Annahme: es ist mit den Molekülen H_2L, HL', L'' und Ch'' zu rechnen. Aus (5) wird dann:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{[Ch''] + [L'']}{[H_2L] + [HL']}. \tag{8}$$

Auch dieses α ist kolorimetrisch als Bruchteil der Maximalfärbung zu bestimmen; das Farbmaximum ($\alpha = 1$) ist ja erreicht, wenn aller Indikator als sekundäres Ion vorliegt, d. h. wenn $[Ch''] + [L''] = c$ (Gesamtkonzentration) ist. Da nun Ch'' und L'' durch ihr Umlagerungsgleichgewicht stets in demselben Konzentrationsverhältnis vorhanden sind, so bestimmt man in dem Bruchteil der Maximalfärbung tatsächlich den Bruchteil des Indikators, der als $Ch'' + L''$ vorliegt, was Gleichung (8) ausdrückt. Die von Rosenstein bestimmten scheinbaren Dissoziationskonstanten sind also folgendermassen definiert:

$$K_1 = \frac{[H^{\cdot}][HL']}{[H_2L]}, \tag{9}$$

$$K_2 = \frac{[H^{\cdot}]([Ch''] + [L''])}{[HL']}. \tag{10}$$

Darüber, wie viel von dem Indikator bei Maximalfärbung noch farblos als L'' vorhanden ist, d. h. also über die Lage des Tautomeriegleichgewichts $Ch'' \leftrightarrow L''$, erfährt man aus den Umschlagskurven nichts.

Zur Messung des Farbumschlags wurden abgewogene Mengen der Phthaleine in Puffergemischen definierter Wasserstoffionenkonzentration gelöst, die nach S. P. L. Sörensen[1]) hergestellt wurden. An diesen Lösungen wurde der Extinktionskoeffizient der dem Absorptionsmaximum im Sichtbaren am nächsten liegenden Quecksilber-

[1]) Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 8, 1 (1909). Da die feinkristallinen Phthaleine sich in weniger alkalischen Stufen meist sehr langsam lösen, musste bei der Auflösung von verdünnter Lauge ausgegangen werden; durch Zugabe der erforderlichen Borat- bzw. Glykokollösung wurde dann erst die gewünschte Stufe hergestellt. Da bei der anfänglichen Laugenkonzentration sofort nach der Auflösung die Entfärbungsreaktion einsetzt, wurde die fertige Stufenlösung bis zum Erreichen der wirklichen Gleichgewichtsfärbung mehrere Stunden im Wasserbad erwärmt zur Beschleunigung der Rückfärbung. Bei Stufen ausserhalb des Beginns der Entfärbungsreaktion erreicht man so leicht die Gleichgewichtsfärbung. Im Gebiete der Entfärbungsgleichgewichte muss man bei diesem Verfahren freilich die Temperaturabhängigkeit der Stufe in Betracht ziehen. (Vgl. A. Thiel und R. Diehl, loc. cit. S. 483.) Doch wurde in der vorliegenden Arbeit auf genauere Bestimmung des Entfärbungsgleichgewichts weniger Gewicht gelegt.

linie (546 oder 578 mμ) mit dem Spektralphotometer gemessen. Bei den Messungen wurde stets eine Temperatur zwischen 18° und 20° eingehalten, was bei der z. T. erheblichen Temperaturabhängigkeit der Farbstärke sehr wesentlich ist. Im Stufengebiet der Entfärbungsreaktion wurde die Absorption möglichst schnell nach dem Ansetzen der Lösung gemessen, um den Anfangswert zu erhalten. Ausserdem wurde dann nach mehreren Tagen die Gleichgewichtsfärbung ermittelt, deren α-Wert gleichfalls in den Tabellen angegeben ist.

In den nachfolgenden Tabellen ist α das Verhältnis des gemessenen ε zum ε der Maximalfärbung. Daraus berechnet sich $\frac{\alpha}{1-\alpha}$, das, multipliziert mit $[H^{\cdot}]$, nach Gleichung (3) S. 116 die Indikatorkonstante K_J ergibt. Aus dem Mittelwert der K_J-Werte wurde p_J berechnet, das mit der aus der Umschlagskurve graphisch interpolierten Halbwertstufe $p_{H^{1/2}}$ verglichen wird.

Tabelle 2. (Dibromphenolphthalein.)

Stufe	α	K_J	Gleichgewicht α
12·0	0·95		0·14
11·5	1·00		0·38
11·0	0·99	$0{\cdot}99 \cdot 10^{-9}$	0·78
10·5	0·97	$0{\cdot}96 \cdot 10^{-9}$	
10·0	0·81	$0{\cdot}52 \cdot 10^{-9}$	
9·5	0·60	$0{\cdot}47 \cdot 10^{-9}$	
9·0	0·325	$0{\cdot}48 \cdot 10^{-9}$	
8·5	0·132	$0{\cdot}48 \cdot 10^{-9}$	
8·0	0·052	$0{\cdot}55 \cdot 10^{-9}$	
7·6	0·017	$0{\cdot}43 \cdot 10^{-9}$	$p_J = 9{\cdot}31$
	Mittel:	$0{\cdot}49 \cdot 10^{-9}$	$p_{H^{1/2}} = 9{\cdot}33$

Tabelle 3. (Tribromphenolphthalein.)

Stufe	α	K_J	Gleichgewicht α
12·0	0·96		0·48
11·0	1·0		0·91
10·0	1·0		
9·5	0·94	$5{\cdot}2 \cdot 10^{-9}$	
9·0	0·84	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-9}$	
8·5	0·70	$7{\cdot}4 \cdot 10^{-9}$	
8·0	0·43	$7{\cdot}6 \cdot 10^{-9}$	
7·7	0·34	$10{\cdot}1 \cdot 10^{-9}$	
7·5	0·29	$13{\cdot}1 \cdot 10^{-9}$	$p_J = 8{\cdot}2$
	Mittel:	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-9}$	$p_{H^{1/2}} = 8{\cdot}13$

Tabelle 4. (Tetrabromphenolphthalein.)

Stufe	α	K_J	Gleichgewicht α
11.0	1.0		0.87
10.0	0.98	$4.9 \cdot 10^{-9}$	
9.5	0.99	$28 \cdot 10^{-9}$	
9.0	0.95	$19 \cdot 10^{-9}$	
8.5	0.88	$22 \cdot 10^{-9}$	
8.0	0.74	$29 \cdot 10^{-9}$	
7.5	0.67	$54 \cdot 10^{-9}$	
	Mittel:	$24 \cdot 10^{-9}$	$p_J = 7.6$

Tabelle 5. (Tetrachlorphenolphthalein.)

Stufe	α	K_J	Gleichgewicht α
11.5	0.90		
11.0	1.0		0.80
10.0	1.0		
9.5	1.0		
9.0	1.0		
8.5	0.98	$14.4 \cdot 10^{-8}$	
8.0	0.90	$8.8 \cdot 10^{-8}$	
7.5	0.74	$9.7 \cdot 10^{-8}$	
6.7	0.36	$11.3 \cdot 10^{-8}$	$p_J = 6.96$
	Mittel:	$11.0 \cdot 10^{-8}$	$p_{H/2} = 6.97$

Tabelle 6. (Phenoltetrachlorphthalein.)

Stufe	α	K_J	$\frac{\alpha}{1-\alpha}$ exp.	$\frac{\alpha}{1-\alpha}$ ber.	Gleichgewicht α
14.0	0.87				0.88
13.0	0.94				0.91
12.0	1.00				1.0
11.0	0.96	$0.28 \cdot 10^{-9}$	27.6	370	
10.0	0.94	$1.57 \cdot 10^{-9}$	15.7	37	
9.0	0.76	$3.19 \cdot 10^{-9}$	3.19	3.3	
8.8	0.66	$3.10 \cdot 10^{-9}$	1.96*		
8.6	0.55	$3.01 \cdot 10^{-9}$	1.20	1.1	
8.45	0.40	$2.40 \cdot 10^{-9}$	0.68	0.72	
8.3	0.305	$2.20 \cdot 10^{-9}$	0.439	0.45	
8.15	0.197	$1.74 \cdot 10^{-9}$	0.245	0.27	
8.0	0.142	$1.65 \cdot 10^{-9}$	0.165*		
7.8	0.060	$1.02 \cdot 10^{-9}$	0.064	0.078	

$$K_1 = 7.9 \cdot 10^{-9} = 10^{-8.10},$$

$$K_2 = 3.73 \cdot 10^{-9} = 10^{-8.43}.$$

Die Umschlagskurven der Phthaleine sind in Fig. 4 so gezeichnet, dass von rechts nach links jede folgende Kurve nach oben verschoben ist, um so die horizontalen und die nach rechts absteigenden Kurvenstücke zu trennen. Die Lage der Säurestufenskala ist für alle dieselbe.

Während der eigentliche Indikatorenumschlag durch die linke Hälfte der Kurven dargestellt wird, rühren die nach rechts absteigenden Kurventeile von der Laugenentfärbung her; und zwar gibt der untere Ast die Gleichgewichtswerte, der obere, gestrichelte Ast die bei so-

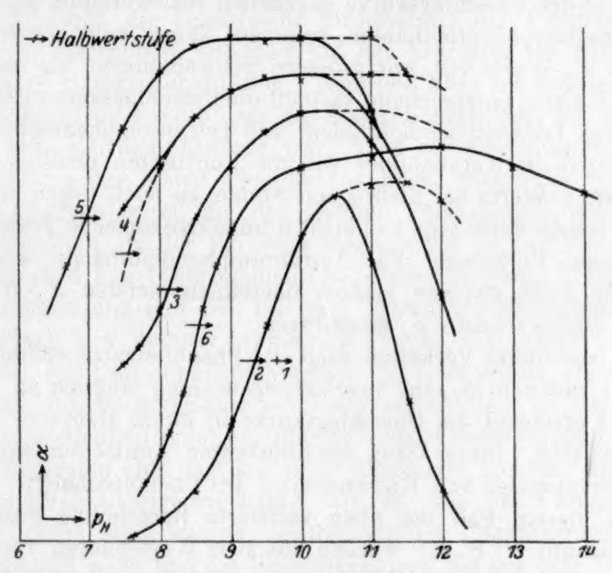


Fig. 4. *1* Halbwertstufe von Phenolphthalein. *2* Dibromphenolphthalein. *3* Tribromphenolphthalein. *4* Tetrabromphenolphthalein. *5* Tetrachlorphenolphthalein. *6* Phenoltetrachlorphthalein.

fortiger Messung erhaltenen Anfangswerte. Die eigentliche Umschlagkurve konnte nur in zwei Fällen annähernd bis zur Abszissenachse ($\alpha = 0$) verfolgt werden. Die schwach gefärbten 3- und 4-halogen-Derivate zeigten bei niedrigen Stufen Absorption, die zu gering zur Messung war; andererseits konnte man die Farbstärke nicht durch Verwendung konzentrierterer Lösungen vergrössern, da in solchen das bereits durch die Säure frei gemachte Phthalein ausflockt.

Die Kurven zeigen nun nicht völlig gleiche Gestalt, ein Zeichen, dass keineswegs immer die einfache Ostwaldsche Theorie für einwertige Indikatoren streng befolgt ist. Am besten sieht man das an

den K_J-Werten der Tabellen. Weitaus die beste Übereinstimmung der K_J-Werte zeigt das Dibromphenolphthalein; dementsprechend hat seine Umschlagskurve den symmetrischen Verlauf, der der theoretischen Kurve entspricht. Die Tabellen 3, 4 und 5 zeigen beträchtliche Inkonstanz der K_J-Werte. Immerhin wurde aus den durch eckige Klammern eingeschlossenen Werten das Mittel gebildet: Der daraus berechnete „Indikatorexponent“ p_J stimmt bei Tribromphenolphthalein und Tetrachlorphenolphthalein gut mit der durch graphische Interpolation in der Umschlagskurve gegebenen Halbwertstufe $p_{H^{\cdot}_{1/2}}$ überein. Bei Tetrachlorphenolphthalein kommen keine vollkommen herausfallenden K_J-Werte vor, nur grössere Schwankungen, als bei Dibromphenolphthalein; entsprechend verläuft die Umschlagskurve ganz ähnlich dieser. Bei Tribromphenolphthalein und Tetrabromphenolphthalein dagegen zeigen die Kurvenbilder wie die Konstanten deutlich, dass die niedrigsten α-Werte bei niedrigsten Stufen zu hoch liegen; vermutlich ist die Ursache dafür eine vielleicht ultramikroskopische Trübung durch ausgefallenes Phthalein. Für Tetrabromphenolphthalein wurde daher in der Fig. 4 die aus den leidlich übereinstimmenden K_J-Werten berechnete Halbwertstufe p_J eingetragen.

Ein besonderes Verhalten zeigt das Phenoltetrachlorphthalein. Die K_J-Werte nehmen in ganz regelmässigem Gang langsam ab. Dementsprechend erscheint die Umschlagskurve in ihrem Hauptteil steiler als die theoretische. Dieser Gang der Konstanten stimmt nun ganz überein mit den Ergebnissen von Rosenstein[1]) bei Phenolphthalein. Es wurde daher in diesem Fall die oben skizzierte Berechnung durchgeführt: Nach Gleichung (7) S. 117 wurden aus zwei Wertepaaren von $[H^{\cdot}]$ und $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ an den Enden des Messbereichs (die mit * versehenen Werte in Tabelle 6) K_1 und K_2 berechnet (unter Tabelle 6 angegeben!); aus diesen Werten wurden wieder nach Gleichung (7) zu den $[H^{\cdot}]$-Werten, bei denen gemessen wurde, die $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ berechnet und die berechneten mit den experimentellen Werten verglichen. Tabelle 6 zeigt Übereinstimmung ungefähr in derselben Güte wie die Rosensteinschen Angaben für Phenolphthalein.

Auffälligerweise kehrt sich der Gang der Konstanten in Tabelle 6 oberhalb Stufe 9 um zu einer sehr starken Abnahme; dem entspricht der auffällig flache Verlauf der Kurve im oberen Teil; dasselbe ist bei

[1]) Rosensteins Messungen sind übrigens bei Bjerrum, loc. cit., S. 33, Tabelle 8 angeführt.

Tetrabromphenolphthalein der Fall, während das Dibromphenolphthalein im Gegenteil etwas steiler, als zu erwarten, die Maximalfärbung erreicht. Es ist übrigens zu vermuten, dass auch Rosenstein in diesem Gebiet Unregelmässigkeiten gefunden hat; er verwendet nämlich bei seinen Angaben nur Messungen, bei denen α kleiner als 0·7 ist, ein Gebiet, in dem auch bei Phenoltetrachlorphthalein Rosensteins Theorie zutrifft.

Die Untersuchung des Farbumschlags ergibt im ganzen etwa folgendes Bild: Die Umschlagsstufe des Phenolphthaleins wird, wie Fig. 4 zeigt, durch die schrittweise Bromierung der Phenolkerne ins saure Gebiet verschoben, entsprechend der Erhöhung der Azidität von Phenol durch Halogensubstitution. Während aber die Bromierung der beiden Phenolkerne auf die Lage des Absorptionsbandes, wie wir sahen, ungefähr von gleichem Einfluss war, wird die Umschlagsstufe durch die Bromierung des ersten Phenolkerns nicht wesentlich verschoben, erheblich dagegen durch die des zweiten Phenolkerns. Das ist nun ganz verständlich, da der Farbumschlag von der zweiten Dissoziationsstufe herrührt, d. h. bei Dibromphenolphthalein von einem Phenol wie bei Phenolphthalein und erst bei Tri- und Tetrabromphenolphthalein von einem einfach bzw. doppelt bromierten Phenol. So erklärt sich auch, dass gerade das Dibromphenolphthalein die theoretische Dissoziationskurve einer einbasischen Säure am besten verwirklicht, da hier durch die grosse Verschiedenheit in der Azidität der beiden Phenolgruppen die beiden Dissoziationsstufen sich fast gar nicht überlagern können. Bei Phenoltetrachlorphthalein dagegen haben wir es, wie bei Phenolphthalein mit zwei gleich stark sauren unsubstituierten Phenolkernen zu tun. Dem entspricht auch hier die Umschlagskurve, die aus dem Zusammenwirken zweier Dissoziationsstufen zu deuten ist. Bei dem in den Phenolkernen 4fach halogenierten Phthaleinen sollte man dasselbe erwarten; doch liess sich hier der Umschlag wegen der geringen Farbstärke nicht genügend weit ins saure Gebiet verfolgen, um dies festzustellen.

Die Kurven des Entfärbungsgleichgewichts wurden nicht genauer festgelegt. Immerhin ergab sich, dass die Halbwertstufe des Entfärbungsgleichgewichts bei den untersuchten, in den Phenolkernen halogenierten Phthaleinen ebenso wie bei Phenolphthalein etwa zwischen 11 und 12 liegt. Die Halogenierung scheint jedenfalls auf die Entfärbungsstufe keinen so grossen Einfluss zu haben, wie auf den Indikatorumschlag.

Ganz anders verhält sich nur das Phenoltetrachlorphthalein, das überhaupt kein allmähliches Abblassen in Lauge zeigt. Auf diese Laugen-

beständigkeit ist schon vielfach hingewiesen. Wir haben festgestellt, dass die Farbstärke einer Lösung in 1·0 mol. Natronlauge innerhalb 3 Wochen vollkommen konstant blieb. Jedoch zeigt die Umschlagskurve des Phenoltetrachlorphthaleins in diesem Gebiet ein sehr auffälliges Verhalten; sie besitzt nämlich, obgleich die eigentliche Entfärbungsreaktion nicht eintritt, bei der Maximalfärbung keinen horizontalen Verlauf, wie er bei den anderen untersuchten Körpern bezüglich der Anfangswerte doch überall zu erkennen ist. Ebenso, wie sie auffällig flach zur Maximalfärbung ansteigt, so fällt die Umschlagskurve von Stufe 12 zu 13 und 14 wieder ab. Die Absorptionsunterschiede in diesem Stufengebiet sind wohl ähnlicher Natur, wie der „Salzfehler" mancher Indikatoren; sie sind wohl schwerlich durch die Verschiebung eines Dissoziations- oder Umlagerungsgleichgewichts zu erklären. Wahrscheinlicher ist, dass es sich hier um Unterschiede der molaren Absorption des Farbions handelt, die in einer Änderung seines Zustandes bei wechselnder Ionenkonzentration begründet ist. Wir sahen ja in der eigentümlichen Beziehung eines Metallions zu zwei phenolartigen Sauerstoffatomen die Hauptursache der Färbung. Dass sich dieser „Farbzustand" mit der $Na^{\cdot}$- und OH'-Konzentration der Lösung ändert, erscheint durchaus verständlich[1]).

2. Schlüsse auf die Tautomeriegleichgewichte aus der vergleichenden Untersuchung verschieden substituierter Phthaleine.

Wir sahen schon, dass man aus der quantitativen Verfolgung des Indikatorumschlags nur über die scheinbaren Dissoziationskonstanten der Indikatorsäuren (bzw. -basen) Aufschluss gewinnt, nicht aber über die Umlagerungsgleichgewichte, die mit den Dissoziationen gekoppelt sind. Es fragt sich nun, was sich aus anderen Befunden auf die Tautomerieverhältnisse der Phthaleine schliessen lässt, und wie weit das vollständige Gleichgewicht zu berechnen ist, wie es in dem Schema S. 103 dargestellt ist. Sehen wir in diesem Schema zunächst von der Laugenentfärbung ab und vernachlässigen nach S. 104 HCh'_p gegenüber HCh'_c, so ist zur vollständigen Darstellung des Gleichgewichts die Kenntnis von je zwei Dissoziationskonstanten der chinoiden und laktoiden Säuren und der Tautomeriekonstanten der beiden Säuren $K_T = \frac{[H_2Ch]}{[H_2L]}$ erforderlich. Aus diesen fünf unabhängigen Konstanten ergeben sich die beiden Umlagerungskonstanten K_{T_1} und K_{T_2} des primären und des sekundären Ions folgendermassen:

[1]) Vgl. hierzu die Unterscheidung einer „chemischen" und „physikalischen" Erklärung von Farbänderungen bei H. v. Halban, Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 443 (1923).

aus $$K_{L_1} = \frac{[H^{\cdot}][HL']}{[H_2L]} \quad \text{und} \quad K_{Ch_1} = \frac{[H^{\cdot}][HCh']}{[H_2Ch]}$$

$$K_{T_1} = \frac{[HCh']}{[HL']} = \frac{K_T \cdot K_{Ch_1}}{K_{L_1}},$$

aus $$K_{L_2} = \frac{[H^{\cdot}][L'']}{[HL']} \quad \text{und} \quad K_{Ch_2} = \frac{[H^{\cdot}][Ch'']}{[HCh']}$$

$$K_{T_2} = \frac{[Ch'']}{[L'']} = \frac{K_T \cdot K_{Ch_1} \cdot K_{Ch_2}}{K_{L_1} \cdot K_{L_2}},$$

oder umgekehrt K_T durch K_{T_2} ausgedrückt:

$$K_T = \frac{K_{T_2} \cdot K_{L_1} \cdot K_{L_2}}{K_{Ch_1} \cdot K_{Ch_2}}. \tag{11}$$

K_T und K_{T_1} sind jedenfalls sehr klein (folgt aus dem Befund, dass bei keinem Phthalein in irgendeiner Säurestufe sich gelbe Chinonphenolformen bemerkbar machen, sowie aus Rosensteins und Wegscheiders Messungen, aus denen sich ergab, dass das primäre Ion nur in verschwindendem Betrage farbig vorliegen kann). Nähere Aufschlüsse lassen sich jedoch über diese beiden Konstanten auf direktem Wege nicht gewinnen.

Es fragt sich, was über K_{T_2} zu sagen ist. Dass das Umlagerungsgleichgewicht des sekundären Anions nicht vollkommen auf der Seite der Farbform liegt, folgt bei Phenolphthalein schon aus der Tatsache, dass seine Farbstärke in der Stufe der Maximalfärbung einer beträchtlichen Steigerung durch Temperaturerhöhung fähig ist, die zweifellos auf eine Verschiebung des Gleichgewichts $Ch'' \leftrightarrow L''$ zugunsten der farbigen Form zurückgeht, da die Farbstärke konstitutiv unveränderlicher Stoffe stets eine minimale Temperaturabhängigkeit zeigt.

Das Gleichgewicht wäre experimentell zu verfolgen, wenn man die Konzentration der laktoiden Form unabhängig bestimmen könnte, etwa durch ein spezifisches Absorptionsband im Ultraviolett. Die Absorptionsmessungen ergaben jedoch keine Möglichkeit hierzu. Der Verlauf der Absorptionskurven von farblosen und farbigen Formen stimmt in diesem Spektralgebiet überein.

Einige Schlüsse auf die Lage des Umlagerungsgleichgewichts der sekundären Anionen ermöglicht nun aber der Vergleich der Verhältnisse bei verschieden substituierten Phthaleinen. A. Thiel[1]) wies zuerst darauf hin, dass die auffällige Verminderung der Farbtüchtigkeit des Phenolphthaleins durch Halogenierung der Phenolkerne vermutlich auf eine Verschiebung des Tautomeriegleichgewichts zurückgehe, ohne dass

[1]) Sitzungsber. d. med. naturwiss. Ges. zu Münster, 19. Juli 1913 (Bonn 1913).

sich die Farbstärke der chinoiden Form wesentlich durch die Halogenierung ändere. Diese Wirkung und ebenso der entgegengesetzte Einfluss der Halogenierung im Phthalkern, die bei Phenoltetrachlorphthalein z. B. etwa zur Verdopplung der Farbstärke des Phenolphthaleins führt, erscheint durchaus verständlich: Die negativierende Substitution durch Halogen bedeutet eine Verstärkung der Azidität der benachbarten Säuregruppe; so muss Halogen im Phthalkern das Ion der Carboxylgruppe (Ch'') begünstigen, Halogen in den Phenolkernen dagegen das laktoide Diphenolation (L'').

Derselbe Gedanke liegt auch Überlegungen von Birge und Acree[1]) zugrunde, die die Tautomerie- und Dissoziationsverhältnisse der Phthaleine ausführlich erörtern unter Benutzung der Absorptionsmessungen von Howe und Gibson[2]). Sie gründen ihre Berechnungen auf die beiden Annahmen, dass 1. die molare Absorption der reinen Chinonphenolatform bei allen Phthaleinen die gleiche ist; dass 2. das Phenoltetrachlorphthalein als das farbtüchtigste Derivat bei seiner Maximalfärbung praktisch vollständig in farbiger Form vorliegt.

Unter dieser Voraussetzung können sie aus dem Grössenverhältnis der maximalen Absorption zwischen den einzelnen Phthaleinen und dem Phenoltetrachlorphthalein in jedem Fall das Verhältnis $\frac{[Ch'']}{[L'']} = K_{T_2}$ bestimmen; sie erhalten so nach Gleichung (11) S. 125 unter Einführung plausibler Annahmen für die vier verschiedenen Dissoziationskonstanten Werte für K_T, das sich nun auffälligerweise bei den verschiedenen Phthaleinen annähernd gleich ergibt, im Gegensatz zu den stark variierenden K_{T_2}. Um derartige Überlegungen aber auf eine sichere Grundlage zu stellen, ist zunächst eine Prüfung der beiden Annahmen von Acree nötig. Zu diesem Zweck wurde ein Derivat des Phenolphthaleins untersucht, das in alkalischer Lösung mit Sicherheit ausschliesslich in Chinonphenolatform vorliegt. Diese Sicherheit bieten die Carboxylester der Phthaleine, bei denen die Laktonbildung völlig verhindert ist. Wir wählten den Äthylester des Tetrabromphenolphthaleins, der wohl der einwandfreieste Körper in dieser Beziehung ist (vgl. Anmerkung 5 S. 110).

In Fig. 1 und 2 ist das Absorptionsspektrum dieses Stoffes dargestellt und mit dem der Phthaleine verglichen. Die Kurven stimmen zwar ihrer Form nach so sehr überein, dass es hiernach wohl gerechtfertigt erscheinen könnte, den Extinktionskoeffizienten des Farbbandmaximums als Vergleichsmass für den Anteil an farbiger Form an-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 70, 1031 (1919).
[2]) Loc. cit.

zusetzen. Doch lässt die bei dem Farbsalz des Esters gefundene Absorption diesen Ansatz nicht zu; sie ist zwar 34 mal stärker als die des entsprechenden farbschwachen Tetrabromphenolphthaleins, wird aber von der des Phenolphthaleins etwa um das Doppelte, von der des Phenoltetrachlorphthaleins um das 4fache übertroffen. Da das Estersalz zweifellos vollständig in der Chinonphenolatform vorliegt, muss also deren molare Absorption bei dem Estersalz geringer sein als bei den beiden genannten Phthaleinen; Acrees erste Annahme könnte also nicht genau zutreffen[1]).

Zur Prüfung von Acrees zweiter Annahme erschien eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Farbstärke bei Phenoltetrachlorphthalein von Bedeutung. Sie ergab bei Erwärmung von 18° auf etwa 60° eine geringe Abnahme des Extinktionskoeffizienten um etwa 5 bis 10%, während das Tetrabromphenolphthalein bei der gleichen Temperatursteigerung ein Anwachsen des Extinktionskoeffizienten bis nahezu zum doppelten Wert ergab[2]). Dieses entgegengesetzte Verhalten legt die Erklärung nahe, dass in Übereinstimmung mit Acrees Annahme bei Phenoltetrachlorphthalein das Gleichgewicht schon bei niedriger Temperatur ganz auf der Seite der farbigen Form liegt.

Obgleich also die beiden Voraussetzungen, die Acree seiner Berechnung der Tautomeriegleichgewichte zugrunde legt, in unseren Messungen keine vollständige Bestätigung fanden, so wurde doch eine der seinen entsprechende Überlegung auf unsere Ergebnisse angewandt, wobei freilich zu betonen ist, dass es sich bei der mangelhaften Sicherstellung der Voraussetzungen nur um ungefähre Schätzungen handeln kann. Acrees Voraussetzungen wurden dazu durch folgende Annahmen ersetzt: Das Phenoltetrachlorphthalein ist bei seiner Maximalfärbung vollkommen chinoid und stellt in seiner Absorption ein Vergleichsmass für den Anteil an farbiger Form bei Phenolphthalein dar: Für Tetrabromphenolphthalein dagegen ist in der Absorption des Estersalzes das Vergleichsmass für den Anteil an Farbsalzform gegeben. Für Di- und Tribromphenolphthalein wurden Zwischenwerte angenommen.

Auf dieser Grundlage ergaben sich die Umlagerungskonstanten K_{T_2}, aus denen nach Gleichung (11) S. 125 die Konstanten K_T berechnet wurden; und zwar wurde die Rechnung zur Vereinfachung mit den negativen Logarithmen der verschiedenen Konstanten, den „Disso-

---

[1]) Vgl. jedoch zu diesen Überlegungen den Nachtrag S. 130.

[2]) Bei diesen Messungen ist die Temperaturabhängigkeit der Säurestufe nach Walbum, Biochem. Zeitschr. **107**, 219 (1920) zu berücksichtigen. Vgl. im einzelnen die Dissertation S. 83.

ziations"- und „Umlagerungszahlen", nach folgender Gleichung durchgeführt: $p_T = p_{T_2} + p_{L_1} + p_{L_2} - p_{Ch_1} - p_{Ch_2}$.

Die Dissoziationszahlen wurden darin aus Messungen und naheliegenden Annahmen folgendermassen gewonnen: p_{L_1} und p_{L_2} ergibt sich für Phenolphthalein aus Rosensteins Messungen. Bei den anderen Phthaleinen wurde für p_{L_2} der Indikatorexponent unserer Messungen eingesetzt. p_{L_1} erschliessen wir für Tetrabromphenolphthalein aus p_{L_2}, indem wir für diese symmetrische zweibasische Säure die gleiche Differenz der Dissoziationszahlen 0·6 wie bei dem gleichfalls symmetrischen Phenolphthalein annehmen. Da p_{L_1} bei Di- und Tribromphenolphthalein gleichfalls die Dissoziation eines Dibromphenols darstellt, so nehmen wir für diese beiden Stoffe denselben Wert für p_{L_2}, nur erhöht um 0·2; nach Bjerrum[1]) fällt nämlich der Anteil der Differenz der Dissoziationszahlen, der auf statistische Verhältnisse zurückgeht, mit grösser werdender Verschiedenheit der Azidität beider Säuregruppen weg. p_{Ch_1} stellt die in allen vier Fällen identische Dissoziation der Carbonsäure dar. Wir setzen mit Jungfer[2]) den Wert der *o*-Toluylsäure ein: $p_{Ch_1} = 4·0$. p_{Ch_2} entspricht zwar der Dissoziation des halogenreicheren Phenolkerns; da wir aber annehmen mussten, dass im Farbsalz das Metallion zu beiden Phenolkernen in Beziehung steht, so muss auch p_{Ch_2} vom Halogengehalt beider Kerne beeinflusst werden; wir wollen daher für unsere Rechnung jedesmal den Mittelwert zwischen p_{L_1} und p_{L_2} ansetzen. So ergibt sich folgende Übersicht:

	Phenol-phthalein	Dibrom-phenol-phthalein	Tribrom-phenol-phthalein	Tetrabrom-phenol-phthalein
p_{T_2}	0·0	0·7	1·1	1·5
p_{L_1}	8·94	7·2	7·2	7·0
p_{L_2}	9·55	9·3	8·2	7·6
p_{Ch_1}	4·0	4·0	4·0	4·0
p_{Ch_2}	9·3	8·2	7·7	7·3
p_T	5·2	5·0	4·8	4·8

Der geringe Gang der p_T-Werte liesse sich noch durch die naheliegende Annahme erklären, dass p_{Ch_1}, die Azidität der Carboxylgruppe, nicht ganz unverändert bleibt, sondern dass sich die negativierende Wirkung der Halogenierung in den Phenolkernen auch zu einem geringen Betrag auf die Phthalsäuregruppe hin fortpflanzt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 240 (1923).

[2]) Loc. cit., S. 89.

Bei dem Näherungscharakter der ganzen Überlegung ist die Übereinstimmung der p_T-Werte ein sehr auffälliges Ergebnis. Trotzdem die Acreeschen Voraussetzungen sicher nicht streng gelten, so lässt sich doch die auffällig regelmässige Abhängigkeit der Farbstärke vom Halogenierungsgrad mit Hilfe plausibler Annahmen so erklären, dass allein der Einfluss des Halogens auf die einzelnen Dissoziationskonstanten im Molekül die verschiedene Lage des Umlagerungsgleichgewichts für das sekundäre Ion bedingt, während das ursprüngliche Tautomeriegleichgewicht $H_2L \leftrightarrow H_2Ch$ bei allen Phthaleinen die gleiche Lage hat und zwar etwa: $K_T = 10^{-5}$. Damit wäre der Grundgedanke der Überlegungen von Acree wie von Thiel vollkommen bestätigt.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1. Die Chinontheorie des Farbumschlags der Phthaleine versagt bei umfassender Betrachtung, da sie das Auftreten gelber Formen bei Phthaleinestern, Sulfonphthaleinen und anderen Triphenylmethanfarbstoffen nicht erklären kann; sie ist zu ersetzen durch die Acreesche Chinonphenolattheorie, die als Bedingung für das Auftreten der tiefen Phthaleinsalzfarbe die Verbindung von einem Chinonring mit einer Phenolatgruppe (dissoziierte Phenolgruppe) ansieht.

2. Eine theoretische Deutung erfährt die Chinonphenolattheorie durch neuere Vorstellungen von der Halochromie, nach denen bei der Salzbildung der Phenolgruppe das Metallion auch zu dem Sauerstoff des Chinonkerns in Nebenvalenzbeziehung tritt.

3. Vergleichende Absorptionsmessungen an einigen Halogenderivaten des Phenolphthaleins führen zu dem Schluss, dass nicht ein bevorzugter chinoider Kern der Chromophor der Phthaleinsalze ist; Phenolring und Chinonring scheinen sich vielmehr durch die Nebenvalenzbetätigung des Chinonsauerstoffs in ihrem Zustand weitgehend zu nähern; als Chromophor scheint, wie bei vielen ähnlichen Verbindungen, wesentlich das Zentralkohlenstoffatom zu wirken:

$$\begin{matrix} C_6H_4 - & & C_6H_4O \\ | & \searrow C \swarrow \nwarrow & \\ COONa & \downarrow & C_6H_4O \end{matrix} \Bigg\} Na.$$

4. Die Umschlagskurven der untersuchten Phthaleine befolgen, soweit sie aus experimentellen Gründen verfolgt werden konnten, recht gut die Ostwaldsche Indikatorentheorie, wenn man ihre zweibasische Säurenatur berücksichtigt. Bei Phenoltetrachlorphthalein konnten die Konstanten der beiden Dissoziationsstufen bestimmt werden. Haben die beiden Säuregruppen erheblich verschiedene Azidität wie bei dem

unsymmetrisch bromiertem Dibromphenolphthalein, so gehorcht die Umschlagskurve der einfachen Theorie für einbasische Säuren, da dann die erste Dissoziationsstufe ausserhalb des Umschlagsgebiets liegt.

5. Auf die Lage des Tautomeriegleichgewichts Laktoid—Chinoid lässt sich aus der verschiedenen Farbtüchtigkeit der untersuchten Phthaleine schliessen, unter der Voraussetzung, dass in der Farbstärke ein Mass für die Konzentration für die Farbsalzform gegeben ist. Die Befunde führen zu dem Ergebnis, dass die Lage des Gleichgewichts der undissoziierten Säure $H_2L \leftrightarrow H_2Ch$ nicht durch die Halogenierung der Phenolkerne beeinflusst wird, dass also die verschiedene Lage des Ionengleichgewichts $Ch'' \leftrightarrow L''$ lediglich durch den Einfluss der Halogenierung auf die Azidität der Säuregruppen im Molekül bedingt wird.

Herrn Professor Dr. Thiel bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein förderndes Interesse daran zu grossem Dank verpflichtet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchte ich ebenfalls an dieser Stelle für die Unterstützung der Arbeit durch Bewilligung von Leihgaben und Geldmitteln danken.

Nachtrag.

Nach Abschluss der vorliegenden Arbeit wurden die hier behandelten Fragen von A. Thiel und R. Diehl an einem wesentlich ausgedehnteren Material geprüft (vgl. Anm. 1 S. 101). Die im I. Abschnitt entwickelte Vorstellung von der Konstitution der farbigen Phthaleinsalze wurde dabei vollkommen bestätigt durch die entsprechenden Absorptionsmessungen an den schrittweise chlorierten Phthaleinen sowie durch ganz andere Überlegungen, die sich an die Oximbildung der Phtaleine anknüpfen. Die Berechnung der Tautomeriegleichgewichte wurde ebenfalls durch neue Überlegungen und Messungen sicherer gegründet. Eine mir unerklärliche Diskrepanz ergibt die neue Messung der Absorption des Tetrabromphenolphthaleinesters, bei dem im Maximum $\log \varepsilon = 4{\cdot}85$ gefunden wurde. Damit würden sich unsere Überlegungen S. 127 insofern ändern, als man nun wirklich die Absorption des Estersalzes als Vergleichsmass für die Konzentration der Farbsalzform bei allen anderen Phthaleinen ansehen könnte. Auf dieser Grundlage berechnen die Autoren die Tautomeriegleichgewichte und kommen so zu noch besserer Übereinstimmung der K_T-Werte innerhalb der Chlorreihe: p_T ergibt sich im Mittel zu 5·5 und schwankt zwischen 5·43 und 5·62.

Neuartige Mischkristalle. II[1].

Mischkristallbildung von $BaSO_4$ und $KMnO_4$.

Von

H. G. Grimm und G. Wagner.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 12. 1927.)

Bei der Diskussion[2] der Zusammenhänge zwischen Atomforschungsergebnissen und den Erscheinungen kristallchemischer Verwandtschaft, insbesondere der Befähigung der Stoffe zur Misch- und Schichtkristallbildung, ergab sich, dass für die Bildung von Mischkristallen bei polar gebauten Salzen mindestens die folgenden drei Bedingungen erfüllt sein müssen:

1. Der chemische Bautypus muss gleich sein.
2. Der Gittertypus der Kristalle muss gleich sein.
3. Die Atom- oder Ionenabstände der Kristalle müssen ähnlich sein; der erforderliche Grad der Ähnlichkeit hängt von der Temperatur und vom Bindungstyp ab.

Die vielfach geforderte chemische Analogie ist nicht erforderlich. Bei der Prüfung der Frage, in welcher Weise die Gitterabstände von Kristallen gleicher Struktur von den Eigenschaften der in den Gitterpunkten befindlichen Bausteine abhängen, wurde weiterhin festgestellt, dass es zahlreiche Möglichkeiten für das Auftreten der nach 3. erforderlichen Ähnlichkeit der Gitterabstände gibt, selbst wenn die Bausteine des Gitters in bezug auf Ladung, Grösse und Bau mehr oder weniger verschieden sind. Unter den diskutierten Beispielen[2] befand sich auch der Fall der kristallographischen Ähnlichkeit zwischen den Angehörigen der Barytgruppe einerseits und $KMnO_4$ bzw. $KClO_4$ andererseits, bei denen die Ähnlichkeit der Gitterabstände dadurch zustande kommen muss, dass Unterschiede der Ladungen und solche der Grösse der Ionen sich kompensieren.

---

[1] Abhandlung I: Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 467 (1924).

[2] H. G. Grimm, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 353 (1921); Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 75 (1922); **30**, 467 (1924); Zeitschr. f. Kristallographie **57**, 574 (1922); Handb. d. Physik XXIV, 581 ff. Berlin 1927.

Schon Mitscherlich[1]) hatte $BaSO_4$ und $KMnO_4$ wegen ihrer grossen kristallographischen Ähnlichkeit für isomorph erklärt. Aus den Achsenverhältnissen und den Molekularvolumen lässt sich ohne weiteres berechnen, dass auch die topischen Parameter ähnlich sind (Tabelle 1), und neuerdings hat sich auf Grund der röntgenometrischen Untersuchungen zahlreicher Forscher ergeben, dass beide Substanzen den gleichen Gittertypus mit ähnlichen Gitterabständen aufweisen. Die einschlägigen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Den Nachweis kristallchemischer Verwandtschaft der beiden mit $BaSO_4$ und $KMnO_4$

Tabelle 1[2]).

Geometrische Verhältnisse bei Stoffen vom Typus MXY_4.

Verbindung	Molekularvolum V cm³	$\sqrt[3]{V}$	Achsenverhältnis	Topische Parameter			Identitätsperioden in 10^{-8} cm		
							a	b	c
$BaSO_4$	51·96	3·74	0·8152 : 1 : 1·3136	2·97	3·65	4·79	8·85	5·43	6·98 [4]
$SrSO_4$	46·18	3·59	0·7790 : 1 : 1·2800	2·80	3·59	4·60	8·36	5·36	6·84
$CaSO_4$ [3])	46·03	3·58	0·8932 : 1 : 1·0080	3·31	3·71	3·72	6·24	6·98	6·98
$PbSO_4$	47·41	3·62	0·7852 : 1 : 1·2894	2·83	3·61	4·66	8·45	5·38	6·93
$BaSeO_4$	59·1	3·93	0·8088 : 1 : 1·3060	3·09	3·82	4·99			
$SrSeO_4$	54·1	3·78	0·7806 : 1 : 1·2892	2·94	3·77	4·86			
$CaSeO_4$	62·5	3·97	—	—	—	—			
$PbSeO_4$	—	—	—	—	—	—			
$BaCrO_4$	56·3	3·83	0·8231 : 1 : 1·3232	3·06	3·72	4·92			
$KMnO_4$	58·52	3·88	0·7972 : 1 : 1·2982	3·08	3·83	4·98	9·10	5·69	7·40 [5])
KBF_4	50·23	3·96	0·7879 : 1 : 1·2830	2·90	3·67	4·72			

isomorphen Stoffgruppen hat zuerst Th. N. Barker[6]) durch den Nachweis der orientierten Ausscheidung von *K-*, *Rb-*, $CsMnO_4$ usw. auf den Kristallen der Barytgruppe geführt. Von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend hat ausserdem H. E. Wohlers[7]) gefunden, dass Niederschläge von $BaSO_4$ kleine Mengen von $KMnO_4$ „mitzureissen" vermögen und sich dabei rot färben. Wohlers konnte wegen seiner zu rohen Analysenmethode die Menge des im $BaSO_4$ enthaltenen $KMnO_4$

[1]) Pogg. Ann. **25**, 287 (1832).

[2]) Die Zahlenangaben der Tabelle 1 sind entnommen aus: P. Groth, Chemische Kristallographie, Leipzig 1908.

[3]) Anhydrit.

[4]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 1. Ergänzungsband 410. Berlin 1927.

[5]) W. Basche und H. Mark, Zeitschr. f. Kristallographie **64**, 1 (1926).

[6]) Zeitschr. f. Kristallographie **43**, 529 (1907); **45**, 1 (1908).

[7]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **59**, 203 (1908).

nicht ermitteln und schätzte sie viel zu niedrig; er hat die Rotfärbung auf eine Art „innerer Adsorption“ zurückgeführt, bei der Adsorbens und Adsorbat eine „Komplexverbindung“ bilden sollen. Systematische Untersuchungen darüber, ob die Substanzen der genannten Stoffgruppen Mischkristalle zu bilden vermögen, lagen vor unserer ersten vorläufigen Veröffentlichung[1]) nicht vor. Inzwischen haben dann auch D. Balarew und Mitarbeiter[2]) Mischkristalle von $BaSO_4 + KMnO_4$ dargestellt und untersucht. Auf den einen der von Balarew erhobenen Einwände gegen unsere Auffassung, dass echte Mischkristallbildung bei dem System $BaSO_4 + KMnO_4$ vorliegt, kommen wir am Schluss dieser Arbeit kurz zurück. Ein weiterer Einwand von Balarew ist inzwischen von E. Geilmann und E. Wünnenberg[3]) widerlegt worden. G. F. Hüttig und E. Menzel[4]) haben ausserdem die Mischkristallbildung von $BaSO_4 + KMnO_4$ im Rahmen einer analytischen Arbeit über Mischkristallbildung als mögliche Ursache des Mitreissens löslicher Stoffe bei der Fällung schwer löslicher Niederschläge untersucht.

I. Qualitative Vorversuche.

Zur ersten Orientierung wurde versucht, je eines der in Tabelle 1 aufgeführten Glieder der Barytreihe bzw. der entsprechenden Reihe der Selenate mit $KMnO_4$ dadurch zu Mischkristallen zu vereinigen, dass die Sulfate bzw. Selenate bei Gegenwart von $KMnO_4$ ausgefällt wurden. Die so erhaltenen Niederschläge waren auch nach Behandlung mit starken Reduktionsmitteln mit Ausnahme der Ca-Verbindungen[5]) gefärbt und zwar in der Reihe der Sulfate rot, bei den Selenaten violett. Die Intensität der Färbung stieg mit Zunahme der $KMnO_4$-Konzen-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 467 (1924); G. Wagner, Diss. München 1924; Die Naturwiss. **15**, 561 (1927).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **156**, 301 (1926); **162**, 344 (1927); **163**, 141 (1927); **167**, 237 (1927); **168**, 154 (1927).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **159**, 271 (1927). Die von diesen Autoren erhaltenen relativ grossen Mischkristalle (Skelette bis zu 1·5 cm Länge) hat auch Herr Wagner, Prag, erhalten. (Privatmitteilung.)

[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **68**, 343 (1926).

[5]) Diese Abweichung ist verständlich, da unter den Versuchsbedingungen Gips und nicht Anhydrit entstehen dürfte; ausserdem zeigt auch Anhydrit eine andere Spaltbarkeit als die übrigen Glieder der Barytgruppe, die auf eine von diesen verschiedene Struktur hindeutet. Tatsächlich wird ihm auch von Rinne, Hentschel und Schiebold, Zeitschr. f. Kristallographie **61**, 164 (1925) und Basche und Mark, Zeitschr. f. Kristallographie **64**, 25 (1926) eine andere Raumgruppe zugeschrieben, als den übrigen Gliedern der Barytgruppe.

tration der Lösung und nahm in der Reihenfolge *Ba*, *Pb*, *Sr* ab. Weitere Versuche zeigten, dass auch $BaCrO_4$ und KBF_4[1]) durch $KMnO_4$ gefärbt werden und ferner, dass $BaSO_4$ auch KBF_4 aufnimmt.

In der vorliegenden Arbeit wird nun die Befähigung von $BaSO_4$ und $KMnO_4$ zur Mischkristallbildung experimentell genauer untersucht.

II. Quantitative Untersuchung des Systems $BaSO_4 + KMnO_4$.

Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt. Bei der ersten wurden alle Präparate mit Wasser, bei der zweiten mit Aceton oder gar nicht gewaschen.

A. Erste Versuchsreihe.

1. Die Herstellung der Mischkristalle.

a) Allgemeines. Die variierten Faktoren.

Bei der Aufsuchung der Bedingungen für die präparative Herstellung der Mischkristalle wurde zunächst angestrebt, möglichst hohen Einbau von $KMnO_4$ in $BaSO_4$ zu erzielen, dann aber auch versucht, quantitative Zusammenhänge aufzufinden.

Bei diesen Versuchen wurde von der Vorstellung ausgegangen, dass man die Bedingungen so wählen müsse, dass ein Kristallkeim von $BaSO_4$ während seines Wachsens viel häufiger mit K^+- bzw. MnO_4^--Ionen zusammenstösst als mit Ba^{++}- und SO_4^{--}-Ionen. Es wurde daher im allgemeinen so gearbeitet, dass Ba^{++}- und SO_4^{--}-Ionen in geringer Konzentration bei Gegenwart von K^+- und MnO_4^--Ionen möglichst hoher Konzentration vereinigt wurden; die Anwendung hoher $KMnO_4$-Konzentrationen bewirkt dabei wahrscheinlich noch eine wünschenswerte Verringerung der Kristallisationsgeschwindigkeit des $BaSO_4$[2]).

Ausser den Konzentrationsverhältnissen wurde auch die Temperatur variiert. Nähere Angaben über Konzentrationen und Temperaturen bei den Fällungen finden sich in den weiter unten angeführten Tabellen 2 und 3. Durch besondere Versuche [zum Teil auch mit komplizierteren

[1]) Mischkristalle dieser beiden Verbindungen wurden auch von Zambonini dargestellt und untersucht. Atti R. Acad. dei Lincei, Roma (5) **31**, II, 67 bis 73 (1923). Referat: Chem. Zentralbl. **1923**, 1208.

[2]) Vgl. Marc und Wenk, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 109, 112 (1910); **73**, 685 (1910), die in mehreren Fällen fanden, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit in steigendem Masse mit wachsender Konzentration eines Fremdkörpers herabgesetzt wird.

Apparaten][1]) wurde festgestellt, dass die Geschwindigkeit der Vereinigung der Ba^{++}- und SO_4^{--}-Ionen keinen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der Mischkristalle ausübt.

b) Fällung und Behandlung der Niederschläge.

Die Fällung geschah durch Vereinigung von zwei Lösungen A und B. Die Lösung A enthielt q Mole SO_4^{--}-Ionen und p Mole $KMnO_4$, Lösung B q Mole Ba^{++}-Ionen und ebenfalls p Mole $KMnO_4$.

Zur Herstellung dieser Lösungen wurden Präparate „pro analysi" von Kahlbaum und Merck verwendet; das $Ba(NO_3)_2$ wurde spektralanalytisch auf Abwesenheit von Strontium und Calcium geprüft. Die Fällung geschah in der Weise, dass Lösung B unter Umrühren auf einmal in Lösung A hineingegossen wurde. Versuche, die Vereinigung in umgekehrter Reihenfolge vorzunehmen, ergaben keine merkbar verschiedenen Niederschläge[2]). Die Niederschläge wurden solange gewaschen, bis das stets auf Fällungstemperatur gehaltene Waschwasser farblos ablief, was nach etwa zwanzigmaliger Erneuerung der Fall war. Bei Fällungen aus heissen konzentrierten $KMnO_4$-Lösungen bildete sich immer etwas Braunstein, der durch Waschen mit HNO_2 oder H_2SO_3 entfernt wurde. Das in die mit Wasser völlig ausgewaschenen Kristalle eingebaute $KMnO_4$ wird hierbei nicht angegriffen. Ein nochmaliges Waschen mit Wasser entfernte das überschüssige Reduktionsmittel und die entstandenen Manganosalze; die nunmehr ganz reinfarbig erscheinenden, rosa bis violettrot gefärbten Niederschläge wurden zunächst auf dem Filter über H_2SO_4 im Vakuumexsikkator und dann im Vakuum bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

2. Untersuchung der Mischkristalle[3]).

a) Chemische Untersuchung.

α) Analysen. 0·2 bis 0·5 g der Mischkristalle wurden mit 5 cm³ konzentrierter H_2SO_4 („Kahlbaum pro analysi") in einem mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Erlenmeyerkolben (Schliff mit

[1]) Vgl. die Dissertation von G. Wagner, München 1924.

[2]) Auch Wohlers, loc. cit., hat diese Beobachtung gemaht.

[3]) Zur Ermittlung der eingebauten $KMnO_4$-Menge sollte ursprünglich die Messung der Dichte der Mischkristalle dienen unter Benutzung der Retgersschen Beziehung zwischen Dichte und Zusammensetzung von Mischkristallen [Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 510 (1889)]. Da sich die „Schwebemethode" wegen Fehlens einer Flüssigkeit mit der erforderlichen Dichte von etwa 4·3 nicht anwenden liess, wurde versucht, die Dichte mittels Pyknometers zu bestimmen. Da jedoch die Kristalle nicht geschmolzen und wegen ihres $KMnO_4$-Gehaltes nicht einmal geglüht werden konnten, war es nicht möglich, die Werte so streng reproduzierbar zu bekommen, dass man die zu erwartenden geringen Dichteänderungen mit ausreichender Sicherheit hätte feststellen können.

H_2SO_4 gedichtet) überschüttet. Dabei löst sich $BaSO_4$ zu $Ba(HSO_4)_2$, $KMnO_4$ setzt sich mit der Schwefelsäure unter Bildung von Mn_2O_7 um, welches sich teilweise als dunkles Öl abscheidet, teilweise mit olivgrüner Farbe in Lösung geht. Die Auflösung dauert bei Präparaten mit geringem $KMnO_4$-Gehalt, z. B. 2%, 36 bis 48 Stunden, bei Präparaten mit 4% einige Stunden, bei den weiter unten beschriebenen, nur mit Aceton gewaschenen, hochprozentigen Präparaten wenige Sekunden.

Nach erfolgter Auflösung wurde mit Wasser[1]) verdünnt, dem einige Tropfen H_2SO_3 beigefügt waren; dabei fällt rein weisses $BaSO_4$ aus und Mn_2O_7 wird zu zweiwertigem Mn reduziert. Nach Wegkochen der überschüssigen schwefligen Säure wurden Niederschlag und Lösung in ein Messkölbchen gebracht und aliquote Teile der Lösung zur Mn-Bestimmung entnommen.

Die Mn-Bestimmung erfolgte durch Überführen des Mn^{++} in MnO_4' durch Oxydation mit $(NH_4)_2S_2O_8$ bei Siedehitze in Gegenwart von $AgNO_3$[2]) und kolorimetrischer Bestimmung des $KMnO_4$. Das angewandte Eintauchkolorimeter[3]) gestattete ein Arbeiten mit sehr kleinen Lösungsmengen (etwa 2 cm³) und wies keine Kittstellen oder Gummidichtungen auf, die das Arbeiten mit den sauren $KMnO_4$-Lösungen unmöglich machen würden. Es wurden jeweils 10 Ablesungen gemacht, dann die Eintauchgefässe rechts und links vertauscht, wiederum 10 Ablesungen gemacht und das Mittel aus allen 20 Ablesungen genommen. Der mittlere Fehler aus zwei derartigen Ablesungsreihen betrug 0·9%, der wahrscheinliche Fehler somit 0·6%.

Zur Kontrolle der kolorimetrischen Bestimmungen wurde in einer gesonderten Probe der $KMnO_4$-Gehalt noch durch Titration mit Oxalsäure ermittelt. Nach dem Erkalten der Lösung wurden einige Tropfen Oxalsäure zugegeben und vorsichtig erwärmt, bis eine geringe Aufhellung den Beginn der Reaktion anzeigte; die weitere Reduktion erfolgte dann bei Zugabe weiterer Oxalsäure momentan. Das noch vorhandene $(NH_4)_2S_2O_8$ reagierte unter diesen Bedingungen weder mit Oxalsäure noch mit dem gebildeten Manganosulfat, das nur von etwa 80° ab merklich durch $(NH_4)_2S_2O_8$ oxydiert wird. Die Brauchbarkeit dieser Methode wurde durch eine Reihe von Blindversuchen festgestellt; wie

---

[1]) Das Wasser war über $KMnO_4$ durch einen Quarzkühler destilliert.

[2]) Vgl. M. Dittrich, Zeitschr f. anorg. Chemie **80**, 171 (1913); A. Kropf, Zeitschr. f. angew. Chemie **78**, 611 (1923).

[3]) Hämoglobinometer nach Bürker, Beschreibung Zeitschr. f. angew. Chemie **38**, 427 (1923).

Tabelle 2 zeigt, stimmen die titrimetrisch erhaltenen Werte gut mit den kolorimetrischen überein.

Bei einer Gesamtanalyse wurde zunächst das $KMnO_4$ wie oben beschrieben bestimmt, dann in einer zweiten Probe des gleichen Präparates nach Aufschluss und Wiederausfällung das $BaSO_4$ gravimetrisch ermittelt. Aus dem Filtrat wurde das Mn mit $(NH_4)_2S_2O_8$ [1]) ohne Ag^+ als Manganomanganit abgeschieden und im Filtrat hiervon das Kalium als K_2SO_4 bestimmt. Die Kaliummenge wurde dann auf $KMnO_4$ umgerechnet.

Gesamtanalyse.

Substanz in Gramm	$BaSO_4$ in Gramm	$BaSO_4$ in Gewichtsprozent	K_2SO_4 in Gramm	$KMnO_4$ ber. aus K_2SO_4 in Gewichtsproz.	$KMnO_4$ titrim. in Gewichtsproz.	$KMnO_4+BaSO_4$ in Gewichtsprozent
0·7466	0·7173	96·05	0·0155	3·75	3·71	99·80

Die Ergebnisse der ausgeführten Analysen sind in Tabelle 2 und 3, Spalten 5 bis 7 bzw. 5 bis 9 zusammengestellt.

β) **Verhalten der Mischkristalle.** Unter den Eigenschaften der Mischkristalle erscheint am auffallendsten die „Stabilisierung" des sonst so reaktionsfähigen $KMnO_4$ durch den Einbau in das $BaSO_4$-Gitter. Starke Reduktionsmittel wie HNO_2, H_2SO_3 und HCl zeigen selbst bei längerem Kochen oder bei wochenlangem Stehenlassen keine merkliche Einwirkung auf die Mischkristalle[2]). Ein mit konzentriertem HCl in ein Glasrohr eingeschmolzenes Präparat zeigte erst nach Monaten Aufhellung der Farbe, ist aber jetzt nach etwa 50 Monaten immer noch deutlich rosa gefärbt, die Aufhellung erklären wir uns als Folge langsamer Umkristallisation des $BaSO_4$.

Im wesentlichen finden wir in den Mischkristallen die Eigenschaften der Komponenten in eigenartiger Verquickung wieder. Das $KMnO_4$ erteilt den Kristallen seine Farbe und verliert seine Reaktionsfähigkeit; das $BaSO_4$ behält seine Schwerlöslichkeit, wird aber immerhin durch den Einbau von $KMnO_4$ wesentlich angreifbarer, wie die oben erwähnte starke Zunahme der Auflösungsgeschwindigkeit in konzentrierter H_2SO_4 mit steigendem $KMnO_4$-Gehalt zeigt.

Bemerkenswert ist ferner die Unbeständigkeit der Mischkristalle gegen die Einwirkung des Sonnenlichts, das die Präparate nach längerer

[1]) Das verwendete $(NH_4)_2S_2O_8$ hinterliess keinen Glührückstand.

[2]) Auch Wohlers, loc. cit., hat diese Beobachtung gemacht.

Einwirkung oberflächlich zersetzt unter Abscheidung einer äusserst feinen Schicht von Manganoxyden, die sich durch Reduktion entfernen lässt, aber bei nochmaliger Belichtung wiederkehrt.

b) Die mikroskopische Untersuchung.

Die Präparate wurden unter dem Mikroskop auf Habitus, optische Eigenschaften und Teilchengrösse untersucht.

Der Habitus der Kristalle ist bei den meisten Fällungen nicht einheitlich, man kann jedoch im wesentlichen zwei Arten von Kristallindividuen unterscheiden[1]) (Tabelle 2), grössere, wohl ausgebildete und sehr kleine, stark korrodierte, unscharf begrenzte, die jedoch recht gleichmässig in ihrer Grösse sind; die letzteren sind vermutlich Bruchstücke der beim Waschen zerfallenen grossen Kristalle (vgl. S. 142). Unter den grossen Kristallen herrschen langgestreckte Prismen vor, ähnlich den natürlich vorkommenden makroskopischen Barytkristallen. Seltener finden sich Kriställchen, die durchaus an kubische erinnern[2]); infolge von Korrosion ist ihr Querschnitt oft kreisrund. Besonders auffallend sind Durchwachsungszwillinge[1]), die unter den bei 50 oder 100° hergestellten Präparaten vorherrschen. Der Winkel, unter dem sich die Kristalle durchdringen, liegt entweder zwischen 50 und 55° oder um 70° herum. Dieser zweite Winkel kann dem Prismenwinkel des Baryts von 74° entsprechen.

Die Farbe der Mischkristalle vertieft sich mit Zunahme der eingebauten $KMnO_4$-Menge von ganz hellem Rosa bis zu einem kräftigen blaustichigen Rot. Dabei erscheinen die Kriställchen klar, durchsichtig und homogen gefärbt. Die Intensität der Färbung entspricht etwa der einer Lösung gleichen $KMnO_4$-Gehaltes in gleicher Schichtdicke. Dichroismus konnte an den Mischkristallen nicht beobachtet werden.

Die beim Baryt an sich geringe Doppelbrechung liess sich nicht feststellen, wohl deshalb, weil die Kristallblättchen eine zu geringe Dicke (höchstens 10 μ) aufweisen.

Die Teilchengrösse wurde mittels Okularmikrometers bestimmt. Natürlich geben die so gefundenen Werte nur Aufschluss über die Grössenordnung der Teilchendimensionen und sind Durchschnittswerte der in jedem Präparat vorkommenden verschiedenen Grössen. Jedoch sind meistens die Unterschiede in der Teilchengrösse innerhalb eines

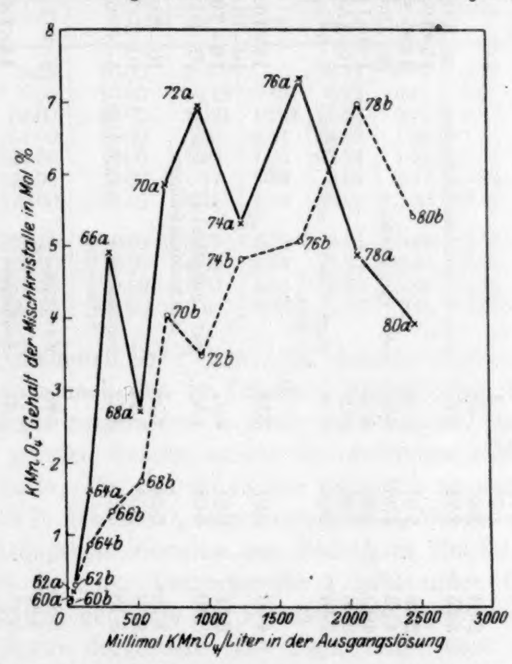
[1]) Vgl. die Zeichnungen von Balarew, Zeitschr. f. anorg. Chemie **123**, 69 (1922) Fig. 2d und 4 für reines $BaSO_4$, die dem Habitus der Mischkristalle entsprechen.

[2]) Diese sind vielleicht identisch mit einer pseudokubischen Erscheinungsform des Baryts, die F. Rinne genauer beschrieben hat. Zentralbl. f. Min. **6**, 161 bis 66 (1924).

Präparates kleiner als die Differenzen zwischen verschiedenen Präparaten. Die Zahlenwerte finden sich in den Tabellen 2 und 3 Spalte 9; die fettgedruckten Zahlen bedeuten ein starkes Überwiegen der betreffenden Teilchengrösse.

3. Ergebnisse der ersten Versuchsreihe.

Ein Teil der ausgeführten Versuche ist in den Tabellen 2 und 3 enthalten. Tabelle 2 zeigt zunächst eine Auswahl derjenigen Versuche,



ig. 1. Abhängigkeit des $KMnO_4$-Gehalts der Mischkristalle von der $KMnO_4$-Konzentration der Fällungslösung bei mit Wasser gewaschenen Präparaten. Temperatur 100° C.

ie ausgeführt wurden, um den Einfluss der Temperatur und der Konzentrationsverhältnisse auf die Höhe des $KMnO_4$-Einbaues und auf den Habitus und die Grösse der Kristalle zu ermitteln. Aus der Tabelle st zu ersehen, dass keine einfachen Gesetzmässigkeiten vorliegen. Um die Reproduzierbarkeit und die Abhängigkeit des $KMnO_4$-Einbaues von der Konzentration der $KMnO_4$-Lösung in einem grösseren Konzentrationsbereich zu prüfen, wurden sodann die in Tabelle 3 aufgeführten Versuche angestellt. Es wurde bei 100° gearbeitet, um den Konzentrationsbereich des $KMnO_4$ in der Lösung möglichst gross zu gestalten,

Tabelle 2. Erste Versuchsreihe. Mit Wasser gewaschene Präparate.

Präparat Nr.	$_2OH$ cm³	$KMnO_4$ in Millimolen	$K_2SO_4 = Ba(NO_3)_2$ in Millimolen	Vom $BaSO_4$ aufgenommene Menge $KMnO_4$ in Gewichtsprozenten kolorimetr.	titrim.	Mittel in Molproz.	Habitus	Grösse in μ	Fällungstemperatur
20	150	5·00	10·00		0·118	0·17		**1×1×1**; 70×25×25	
					0·121				
24	150	80·00	10·00		1·71	2·51		3×3×3	
27	500	160·0	10·00	2·63	2·63	3·84			
28	500	160·0	5·00	2·25	2·21	3·27	viele kreisrunde Scheibchen	30×3×3	
								15×10×10; 10×10×10	20°
29	1000	320·0	5·00	2·56	2·61	3·78		**8×8×8**; 20×2·5×2·5	
34	2000	320·0	5·00	4·83	4·78	6·95	sehr gleichmässig	20×15×15	
37	1000	320·0	10·00	4·15	4·20	6·05		1×1×1; 20×4×4	
41	1000	320·0	20·00	2·06	2·04	3·01		10×2·5×2·5	
45	2000	640·0	5·00	2·15	2·05	3·08	abgerundet, sehr gleichmässig	5×5×5	
30	1000	320·0	5·00	4·96	5·01	7·18		**15×10×10**; 10×10×10	
								10—15×2—3×2—3	
31	400	320·0	5·00	3·21	3·21	4·67		**10—20×3×3**; 25×3×3	
35	2000	320·0	5·00	3·10	3·08	4·50	gut ausgebildete Durchwachsungszwillinge	20—30×5—40×5	50°
38	1000	320·0	10·00	3·28	3·28	4·78		10—20×3—4×3	
42	1000	320·0	20·00	2·38	2·36	3·46		10×2×2	
44	2000	640·0	5·00	3·18	3·14	4·62	regelmässige rechteckige Scheibchen	5—6×6—7×5—6	
100	400	384·00	10·00	3·32		4·85	Zwillinge	6×2×2; **8×2×2**	
				3·34					
101	800	768·00	10·00	5·27		7·64	Zwillinge	**14×4×4**; 20×4×4	
				5·34					
102	1600	1536·00	10·00	3·06		4·46	Zwillinge	9×5×4; **12×4×4**	
39	1000	320·00	10·00	2·44	2·38	3·53	Zwillinge, die sich unter etwa 70° durchdringen	20—30×3—5×4	100°
36	2000	320·00	5·00	2·71	2·72	3·97	Zwillinge, die sich unter etwa 50° durchdringen	40—60×10×10	
33	1000	320·00	5·00	5·81	5·83	8·38	Zwillinge	30×5×5; **50×5×5**	

Tabelle 3[1]. Erste Versuchsreihe.

Mit Wasser gewaschene Präparate. Fällungstemperatur 100°.

Präparat Nr.	H_2O	$KMnO_4$ in Millimolen	$K_2SO_4 = Ba(NO_3)_2$ in Millimolen	Vom $BaSO_4$ aufgenommenes $KMnO_4$ kolorimetrisch bestimmt					Grösse in μ
				Vers.-Reihe a			Vers.-Reihe b		
				Gewichtsprozent		Mittel in Molproz.	Gewichtsproz.	Molproz.	
	cm³			α	β[2]				
60	200	2·25	10·00	0·082		0·12	0·07	0·10	1×1×1
62	200	8·00	10·00	0·148	0·154	0·22	0·17	0·27	1×1×1
64	200	32·00	10·00	1·091	1·103	1·62	0·59	0·87	2×2×2
66	200	64·00	10·00	3·40	3·34	4·92	1·06	1·56	6×2×2
68	200	104·00	10·00	1·89	1·85	2·74	1·17	1·72	2×2×2
70	200	144·00	10·00	4·17	3·89	5·84	2·77	4·04	2×2×2
72	200	192·00	10·00	4·77	4·79	6·92	2·38	3·49	4×2×2; 8×2×2
				3·67					
74	200	250·50	10·00	3·73	3·71	5·29	3·29	4·79	2—3×2×2
76	200	332·00	10·00	5·08	5·06	7·31	3·45	5·03	2—3×2×2
78	200	412·50	10·00	3·33	3·33	4·85	4·82	6·96	2—3×2×2
80	200	492·50	10·00	2·68	2·68	3·92	3·71	5·39	2—3×2×2

Die konstant gehaltenen Ba^{++}- bzw. SO_4^{--}-Ionenkonzentrationen wurden so gewählt, dass nach den in Tabelle 2 aufgeführten Versuchen einheitliche und gut ausgebildete Kristalle zu erwarten waren, ohne dass man mit zu grossen Mengen heisser konzentrierter $KMnO_4$-Lösungen zu arbeiten hatte. Um den Inhalt der Tabelle 3 zu veranschaulichen, ist in Fig. 1 die in das $BaSO_4$ eingebaute $KMnO_4$-Menge in Molprozenten gegen die Lösungskonzentration des $KMnO_4$ in Mol/Liter aufgetragen worden. Die zu einer Versuchsreihe a gehörenden Präparate sind durch eine ausgezogene, die zur Parallelreihe b gehörenden durch eine gestrichelte Kurve dargestellt. Die Figur zeigt, dass auch hier die Verhältnisse kompliziert liegen.

Zusammenfassend lässt sich über den Inhalt der Tabellen 2 und 3 und der Fig. 1 folgendes sagen:

Bei konstanter Ba^{++}- und SO_4^{--}-Ionenkonzentration und konstanter Temperatur wächst die in das Kristallgitter von $BaSO_4$ eingebaute $KMnO_4$-Menge mit der $KMnO_4$-Konzentration der Fällungslösung bis zu etwa 8 Molprozent; ob ein Maximum vorliegt, lässt sich bei den grossen Schwankungen der eingebauten Mengen nicht sicher feststellen (siehe Fig. 1). Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Versuche ist sehr

[1] Die Angaben über Teilchengrösse beziehen sich nur auf die Präparate, deren Analysen unter a aufgeführt sind.

[2] Unter α und β stehen voneinander unabhängige Analysen desselben Präparates.

schlecht, das zeigen die ebenfalls in Fig. 1 enthaltenen, durch punktierte Linien verbundenen Präparate 60b bis 80b, die eine genaue Wiederholung der Präparate 60a bis 80a darstellen, also auch die gleichen eingebauten $KMnO_4$-Mengen aufweisen sollten.

Der Einfluss der Temperatur und der des Verhältnisses der Ba^{++}. zur $KMnO_4$-Konzentration auf die eingebaute $KMnO_4$-Menge lässt sich aus den Tabellen 2 und 3 nicht mit Sicherheit entnehmen.

Mit steigender Fällungstemperatur wächst im allgemeinen die Teilchengrösse.

Eine Reihe von Umständen lässt nun darauf schliessen, dass die erhaltenen Präparate zum Teil nicht mehr die ursprünglich bei der Fällung erzeugten Mischkristalle, sondern deren Zerfallsprodukte bzw. Bruchstücke darstellen. Darauf deutet zunächst die Tatsache hin, dass man die Niederschläge tagelang mit Wasser auswaschen muss, bis völlige Farblosigkeit des Waschwassers erreicht wird, wobei naturgemäss Auflösungs- und Umkristallisationserscheinungen stattfinden. Diese haben dann zur Folge, dass viele Kristalle, namentlich bei den kleinkristallinen Präparaten, stark korrodiert sind. Durch die Annahme einer weitgehenden und mit wachsendem $KMnO_4$-Gehalt zunehmenden Zerstörung der Mischkristalle durch den Waschprozess würden die ausserordentlich schlechte Reproduzierbarkeit der Einzelversuche und der Umstand, dass vielleicht ein Maximum der eingebauten $KMnO_4$-Menge auftritt, zwanglos erklärt werden. Für die vermutete Zunahme der Angreifbarkeit der Kristalle mit steigendem $KMnO_4$-Gehalt spricht auch das bereits erwähnte Verhalten der Mischkristalle gegen konzentrierte H_2SO_4 (vgl. S. 136). Im folgenden Abschnitt wird gezeigt werden, dass die gemachten Annahmen berechtigt sind und dass der wahre Gehalt der Mischkristalle ein viel höherer ist, als die Analysen in Tab. 2 und 3 angeben.

B. Zweite Versuchsreihe.

1. Darstellung und Eigenschaften der Mischkristalle.

Um den angenommenen zerstörenden Einfluss des Waschwassers auf die Mischkristalle zu vermeiden, wurde bei der folgenden Versuchsreihe das Waschwasser durch reines Aceton ersetzt. Dieses reagiert bei Temperaturen bis 50° ziemlich langsam mit $KMnO_4$ und besitzt genügendes, wenn auch kleineres Lösungsvermögen als Wasser für $KMnO_4$, so dass man erwarten konnte, die Mutterlauge und den Hauptteil des an der Oberfläche der Kristalle adsorbierten $KMnO_4$ entfernen zu können, ohne den in das $BaSO_4$-Gitter eingebauten Teil anzugreifen.

Bei einigen Präparaten wurde schliesslich jedes Waschen unterlassen und die mit der Mutterlauge adsorbierte $KMnO_4$-Menge besonders bestimmt (vgl. S. 145). Die Bedingungen bei dieser neuen Präparatenreihe wurden so gewählt wie bei Präparat 30 der Tabelle 2, das besonders schöne grosse Kristalle mit hohem Einbau zeigte. Unter Konstanthalten aller übrigen Faktoren wurde nur die $KMnO_4$-Konzentration der jeweiligen Ausgangslösung in weiten Grenzen variiert, wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist.

Tabelle 4.

Zweite Versuchsreihe. Mit Aceton gewaschene Präparate.

Präparat Nr.	H_2O cm³	$KMnO_4$ in Millimolen	$K_2SO_4 = Ba(NO_3)_2$ in Millimolen	Vom $BaSO_4$ aufgenommene $KMnO_4$-Menge		Mit Aceton gewaschen	Farbe des Acetons nach Beendigung des Waschens	Bemerkungen
				Gewichtsproz.	Molproz.			
1	1000	63·25	5·00	2·93	4·27	7 mal	farblos	
2	1000	189·75	5·00	10·10	14·23	3 "	"	
3	1000	316·25	5·00	11·89	16·63	10 "	"	Zersetzung, MnO_2-Abscheidung
4	1000	316·25	5·00	19·98	26·95	3 "	schwach rosa	
5	1000	442·75	5·00	28·27	36·80	22 "	" "	
6	1000	569·25	5·00	—	—	10 "	" "	Spontane Zersetzung unter Aufglühen
7	1000	695·75	5·00	31·01	39·95	5 "	" "	
8	1000	695·75	5·00	35·38	44·80	2 "	" "	
9	1000	569·25	5·00	28·20	36·75	0 "		Der $KMnO_4$-Gehalt stellt obere Grenze dar. Die anhaftende $KMnO_4$-Menge betrug bei Präparat 9 6·97 Gewichtsproz.
10	1000	569·25	5·00	38·06	47·53	0 "		
11	1000	569·25	5·00	33·50	42·60	0 "		
12	1000	695·75	5·00	51·60	61·25	0 "		
13	1000	695·75	5·00	25·00	33·00	0 "		
14	1000	695·75	5·00	36·90	46·30	0 "		

Um das früher stets beobachtete Auftreten von Braunstein bei der ällung zu verhindern, wurde nur über $KMnO_4$ destilliertes Wasser enutzt, ausserdem wurden die Ausgangslösungen vor ihrer Vereinigung urch ein Glasfilter filtriert. Alle Operationen wurden in einem Wasserade ausgeführt, dessen Temperatur 50° betrug. Der Niederschlag urde 10 Minuten lang zum Absitzenlassen unter der Mutterlauge auf 0° gehalten und dann durch Zentrifugieren abgetrennt, nachdem die

Hauptmenge der Mutterlauge abgegossen war. Im Zentrifugengläschen wurden die Mischkristalle dann mit reinem Aceton so lange gewaschen, bis dieses farblos blieb. Vom Präparat 4 ab wurde das Auswaschen jedoch unterbrochen, sobald das anfangs dunkel gefärbte Aceton sich nur noch schwach rosa färbte. Es folgte eine dreimalige Waschung mit trockenem Äther, Trocknung im Vakuum zunächst bei Zimmertemperatur und dann bei 110 bis 120° bis zur Gewichtskonstanz. Die nicht bis zum Farbloswerden des Acetons gewaschenen Präparate zeigten unter dem Mikroskop ebenso wie die bis zum völligen Verschwinden der $KMnO_4$-Farbe gewaschenen Präparate einheitliche durchscheinende Prismen und kein freies $KMnO_4$, das sich aus Aceton in langen undurchsichtigen und leicht erkennbaren Nadeln ausscheidet.

Zu Tabelle 4 sind noch folgende Einzelheiten zu bemerken:

Präparat 3 war zunächst wie 1 und 2 so lange gewaschen worden, bis das Waschaceton farblos blieb; es zeigte dann unter dem Mikroskrop sehr viel Braunstein und wies mit 11·9 Gewichtsprozent, trotz höherer $KMnO_4$-Konzentration der Ausgangslösung, einen nur unwesentlich höheren Einbau auf als das vorangehende Präparat 2. Hieraus war zu schliessen, dass das Präparat durch das Aceton angegriffen und teilweise zerstört worden war. Die Fällung wurde daher als 4 wiederholt und nur so lange mit Aceton gewaschen, bis dieses hellrosa erschien; dieses Präparat erwies sich unter dem Mikroskop als rein und zeigt, wie aus Fig. 2 ersichtlich, den zu erwartenden Einbau an $KMnO_4$. Bei Präparat 5 traten die bei 3 erwähnten Schwierigkeiten trotz 22 maligen Waschens mit Aceton nicht auf. Versucht man, Mischkristalle aus noch konzentrierteren Lösungen zu erhalten, dann stellen sich neue Schwierigkeiten ein. Bei der Herstellung der Präparate 6 und 7 beobachteten wir, dass sie nach dem Waschen mit Aceton und Äther (auch mit Aceton allein) unter Aufglühen spontan zerfielen. Um festzustellen, ob es sich bei dieser Zersetzung um eine einfache Oxydation des Aceton-Äthergemisches durch fein verteiltes $KMnO_4$ handelte, wurde in einem Blindversuch feinst verriebenes $KMnO_4$ mit einem Gemisch von Aceton-Äther angefeuchtet und dann evakuiert. Hierbei trat jedoch keine Reaktion ein, selbst nicht bei stärkerem Erwärmen. Die zerfallenen Präparate sind braun bis grünschwarz gefärbt und zeigen unter dem Mikroskop durchaus den $BaSO_4$-Habitus der unzersetzten Mischkristalle, jedoch statt violetter eine homogene gelbbraune Färbung. Behandelt man diese Präparate mit Wasser, so wird dieses nicht gefärbt, die Zersetzung ist also über die Manganatstufe hinausgegangen; das Wasser reagiert

deutlich alkalisch. Während der Zersetzung entwickelt sich Sauerstoff in merklichen Mengen[1]. Da die Zersetzung der Präparate in unberechenbarer Weise erfolgte, wurden zahlreiche Versuche angestellt, um ein Präparat mit einem höheren Gehalt als 36·8% (5) zur Analyse zu bringen. Es gelang dies jedoch nur in zwei Fällen bei den Präparaten 7 und 8; der Gehalt dieser Präparate ist jedoch infolge des Angriffs durch das Aceton viel geringer als man nach dem übrigen Kurvenverlaufe der Fig. 2 erwarten sollte. Es wurde sodann versucht, hochprozentige Präparate zur Analyse zu bringen, die überhaupt nicht gewaschen, sondern nur durch Zentrifugieren möglichst weitgehend von der anhaftenden Mutterlauge befreit waren. Die Trocknung erfolgte im Vakuum bei 100°. Bei dieser Arbeitsweise wurde niemals Zerfall der Mischkristalle beobachtet.

Um einen Anhalt über die $KMnO_4$-Menge zu bekommen, die bei den nicht gewaschenen Präparaten der Tabelle 4 mit der Mutterlauge adsorbiert worden ist, wurde Präparat 9 in einem gewogenen Röhrchen zentrifugiert, nass gewogen und der Wasserverlust beim Trocknen im Vakuum bei 100° festgestellt. Unter der Annahme, dass die $KMnO_4$-Konzentration in der adsorbierten Wasserschicht die gleiche wie in der Ausgangslösung ist, berechnet sich die nicht eingebaute $KMnO_4$-Menge zu 6·97 Gewichtsprozent bezogen auf die trockene Substanz.

2. Diskussion der Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe.

Der Inhalt der Tabelle 4 ist in Fig. 2 veranschaulicht, in der wie in Fig. 1 die eingebaute $KMnO_4$-Menge C_{Kr} in Abhängigkeit von der Lösungskonzentration C_L an $KMnO_4$ aufgetragen ist; zum Vergleich sind die Werte für die Präparate 60b bis 70b aus Fig. 1 im Massstab der Fig. 2 aufgetragen; allerdings sind die mit Wasser gewaschenen Präparate bei 100° hergestellt[2]. Die Figur zeigt zunächst, dass der $KMnO_4$-Einbau bei den nur mit Aceton gewaschenen Präparaten sehr viel höher ist als bei den mit Wasser gewaschenen und ferner, dass

---

[1] Zur Messung der beim Zerfall entwickelten Sauerstoffmenge wurde ein unzeretztes Präparat in einem Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte nach Viktor Meyer durch Erhitzen zersetzt und das Gas in einem Eudiometerrohr aufgefangen. Aus ·9688 g Mischkristallen mit einem Gehalt von 0·3428 g $KMnO_4$ entwickelten sich 0·04475 g Sauerstoff, eine Menge, die jedoch keiner einfachen Reaktionsgleichung für den Zerfall entspricht.

[2] Der Einfluss der Temperatur und des Konzentrationsverhältnisses von Ba^{++}- bzw. SO_4^{--}-Ion zu $KMnO_4$ auf die eingebaute $KMnO_4$-Menge bei mit Aceton gewaschenen Präparaten wird zur Zeit mit Cl. Peters untersucht.

die Verhältnisse hier viel einfacher liegen (vgl. Fig. 1). Für sechs Präparate ergibt sich nämlich in einem weiten Konzentrationsbereich, dass in erster Annäherung die eingebaute $KMnO_4$-Menge der Konzentration der Lösung proportional ist, dass also gilt: $C_{Kr} \cong kC_L$. Die Figur zeigt weiter, dass die Mischkristalle von einem $KMnO_4$-Gehalt von etwa 40 Molprozent ab durch Aceton angegriffen und teilweise zersetzt werden (Präparate 7 und 8), dass die Einbauten von über 40% bei nicht gewaschenen Präparaten schlecht reproduzierbar sind (9, 11, 10 bzw.

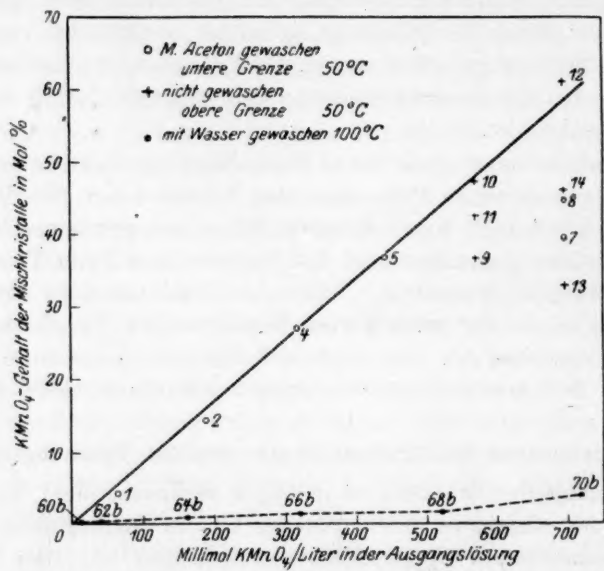


Fig. 2. Abhängigkeit des $KMnO_4$-Gehalts der Mischkristalle von der $KMnO_4$-Konzentration der Fällungslösung bei mit Aceton gewaschenen bzw. nicht gewaschenen Präparaten. Temperatur 50° C.

12, 13, 14), und dass es nur bisweilen gelingt, so hochprozentige Präparate zu erhalten, wie sie der Proportionalität entsprechen (10, 12). Die durch die Kurve belegte annähernde Gültigkeit des Verteilungssatzes deutet darauf, dass bei der Bildung der Mischkristalle jederzeit Gleichgewicht zwischen fester und gelöster Phase herrscht. Die hierfür erforderliche überaus rasche Einstellung des Gleichgewichts ist plausibel, da es sich ja um Vorgänge zwischen Ionen handelt.

Für die hier vertretene Auffassung, dass die erhaltenen gefärbten Kristalle echte Mischkristalle mit statistischer Verteilung der Komponenten darstellen, sprechen folgende Umstände:

1. Die Einzelkristalle erscheinen homogen gefärbt, die Farbintensität vertieft sich mit der Höhe des $KMnO_4$-Gehaltes.

2. Die eingebaute Menge wächst in regelmässiger Weise mit der Konzentration der Fällungslösung.

3. Bei niedrigem $KMnO_4$-Gehalt schützt das $BaSO_4$ die Kristalle vor dem Angriff durch Wasser und andere Lösungsmittel, sowie insbesondere durch energische Reduktionsmittel.

4. Die Auflösungsgeschwindigkeit der Kristalle in konzentrierter H_2SO_4 wächst mit dem $KMnO_4$-Gehalt.

5. Von G. Wagner gemachte Debye-Aufnahmen von Präparaten mit verschieden hohem Einbau lassen eindeutig erkennen, dass das $BaSO_4$-Gitter vorliegt, dessen Linien durch den Einbau des $KMnO_4$ ein wenig verschoben sind[1]).

Die von Balarew[2]) geäusserte Ansicht, dass die aus $BaSO_4 + KMnO_4$ bestehenden Kristalle Präparate wären, bei denen das $KMnO_4$ durch Einschlüsse von wässerigen Lösungen in die $BaSO_4$-Kristalle gelangt, ist, wie die folgende Überschlagsrechnung zeigt, mit den Tatsachen nicht zu vereinbaren: Die von $BaSO_4$-Fällungen aufgenommene Höchstmenge an Wasser, die Balarew angibt, beträgt 3·6 Gewichtsprozent. Da jedoch 3·6 g Wasser bei 50° höchstens 0·53 g $KMnO_4$ lösen, müsste $BaSO_4$ nur bis zu 0·53 Gewichtsprozent $KMnO_4$ einbauen können, während es tatsächlich mehr als das Hundertfache (Tabelle 4) aufnimmt.

Zusammenfassung.

1. $BaSO_4$ und $KMnO_4$ bilden eine Mischkristallreihe, die bei 50° bis zu einem $KMnO_4$-Gehalt von etwa 60 Molprozent verfolgt werden konnte. Innerhalb dieses Bereiches herrscht angenäherte Proportionalität zwischen der $KMnO_4$-Konzentration in den Kristallen C_{Kr} und der $KMnO_4$-Konzentration C_L in der Lösung. Es gilt also in erster Näherung der Verteilungssatz: $C_{Kr} \cong kC_L$.

2. Bei einem Gehalt von über 40 Molprozent $KMnO_4$ werden die Mischkristalle instabil und zerfallen oft spontan, so dass die Reproduzierbarkeit in dem Bereich von 40 bis 60 Molprozent Gehalt unbefriedigend ist. Diese Mischkristalle werden ausserdem durch Aceton angegriffen und zersetzen sich dabei in zum Teil sehr heftiger Reaktion.

3. Die gegen Aceton beständigen Mischkristalle werden bei dem Behandeln mit Wasser weitgehend zersetzt. Die Reproduzierbarkeit

[1]) Die Arbeit wird in Kürze von G. Wagner veröffentlicht werden.
[2]) Loc. cit.

solcher mit Wasser erschöpfend gewaschener Kristalle ist sehr schlecht, ihr maximaler Gehalt an $KMnO_4$ beträgt etwa 8 Molprozent.

4. Die mit Wasser erschöpfend gewaschenen Mischkristalle sind sehr widerstandsfähig gegen chemische Reagenzien, z. B. gegen starke Reduktionsmittel, wie HCl, HNO_2, H_2SO_3.

Die Mischkristalle sind merklich lichtempfindlich.

5. Durch qualitative Vorversuche wurde festgestellt, dass auch die Systeme $SrSO_4 + KMnO_4$, $BaSeO_4 + KMnO_4$, $SrSeO_4 + KMnO_4$, $BaCrO_4 + KMnO_4$, $BaSO_4 + KBF_4$, sowie $KBF_4 + KMnO_4$ Mischkristalle liefern.

Für die Unterstützung der Arbeit durch Mittel der van 't Hoff-Stiftung und des Japanausschusses der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sprechen wir unsern besten Dank aus.

Würzburg, Chemisches Institut, Phys.-chem. Abtlg.
November 1927.

Zur Frage eines allotropen Umwandlungspunktes des Aluminiums.

Von

W. Guertler und L. Anastasiadis.

(Mitteilung Nr. 90 aus dem Metallhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Charlottenburg.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 11. 27.)

In der Fachliteratur sind immer wieder Angaben aufgetaucht, die mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit auf die Existenz eines Umwandlungspunktes des Aluminiums hindeuteten [vgl. unten [1], [2], [3], [4]]. Neuerdings hat Tiedemann[3]) bei rein mechanisch-technologischen Untersuchungen an Zink-Aluminiumlegierungen ein Ergebnis erhalten, das sich am einfachsten durch eine Hypothese deuten liess, nach welcher zwei polymorphe Modifikationen fester Lösungen von Zink in Aluminium existieren. Die Lage des hypothetischen Umwandlungspunktes bei etwa 560° schien gut zu dieser Hypothese zu passen. Sodann hat Kockelmann im hiesigen Institut direkte thermische Untersuchungen zur Entscheidung der Frage nach einem Umwandlungspunkt angestellt. Die Ergebnisse schienen deutlich auf die Existenz eines solchen Umwandlungspunktes hinzuweisen, als der plötzliche Tod des genannten Herrn die Versuche unterbrach, die dann längere Zeit liegen blieben. Die Frage ist aber von so grundlegender Bedeutung, und das besonders neuerdings, nachdem die Veredlungsvorgänge gewisser *Al*-Legierungen so grosse praktische Bedeutung erlangt haben und eine einwandfreie theoretische Aufklärung verlangen, dass es notwendig schien, möglichst bald die Versuche wieder aufzunehmen, über deren Ergebnisse im folgenden kurz berichtet werden soll.

Eingehende Versuche wurden nach drei verschiedenen Verfahren

---

[1]) Gwyer-Hindrichs, Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 113 (1908); Guertler, Metallographie I, **1**, S. 72.

[2]) Fedorow, Journ. d. Russ. chem. Ges. **49**, 394 (1917).

[3]) Tiedemann, Zeitschr. f. Metallkunde 1926, S. 18.

[4]) Meissner, V. d. I. **70**, I, 393 (1926).

vorgenommen. Die Versuche erstreckten sich auf dilatrometrische (Dilatometer von Hereaus), thermische (Saladinapparat) und elektrische Messungen. Zu diesem Zwecke wurden sieben Sorten von Aluminium mit verschiedenen Reinheitsgraden untersucht und zwar Aluminium mit 99·94 %, 99·58 % *Al* + 0·22 *Fe*; 0·13 % *Si* + 007 *Zn*; 99·2 + 0·4 % *Fe* + 0·31 % *Si* + 009 *Zn*; 99·13 *Al* + 0·46 *Fe* + 032 *Si* + 009 *Zn*; 98·97 % *Al* + 0·4 *Fe* + 0·63 *Si*; 97·7 % *Al* + 0·3 *Fe* + 2 % *Si*; 93·5 % *Al* + 0·33 % *Fe* + 6·08 % *Si*.

1. Die in Frage kommenden Legierungen in Stäben von 10 cm Länge und 3 mm Dicke wurden zunächst dilatometrisch untersucht, um festzustellen, ob in der Wärmeausdehnungskurve bei irgendeiner Temperatur ein dilatometrischer Effekt auftritt, der dem Übergang von einer

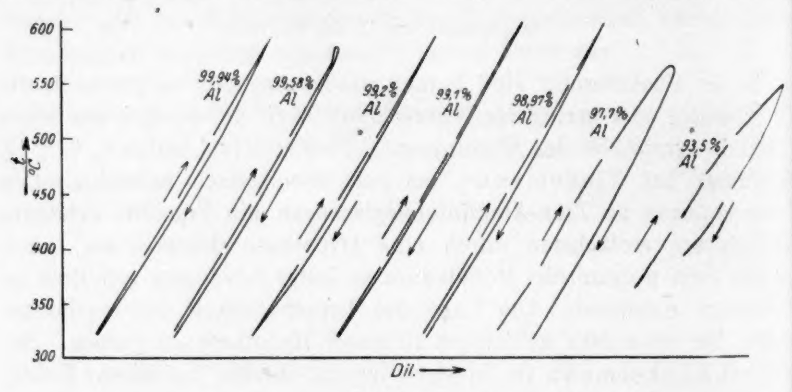


Fig. 1.

Kristallart in eine andere entsprechen würde. Die Dilatation des Aluminiums ist bekanntlich sehr gross, so dass eine photographische Aufnahme von 0 bis 600 auf einer Platte nicht möglich war. Aber durch geeignete Einstellung des Apparates ist das wichtige Intervall von 325 bis 600 aufgenommen, um einen etwa in diesem Temperaturbereich auftretenden Effekt festzulegen. Die Stäbchen konnten nicht höher als 600° C erhitzt werden, da oberhalb dieser Temperatur ihre Festigkeit nicht ausreicht, mit der angewendeten Versuchsanordnung brauchbare Auswertungen zu geben. Jede Aufnahme hat etwa vier Stunden gedauert, zwei beim Erhitzen und zwei beim Abkühlen. Die dilatometrischen Kurven sind in Fig. 1 wiedergegeben. Die regelmässigen Unterbrechungen der Erhitzungskurve sind durch Abblendung des Lichtpunktes absichtlich erzeugt, um die Temperatur leichter festzulegen. Jede Kurve entspricht einer der sieben untersuchten Proben

Die unternommenen Versuche zur Feststellung einer Ausdehnungsschwankung ergaben bei allen Auswertungen negative Resultate. Innerhalb der Grenze der Empfindlichkeit des Dilatometers, welches eine Dilatation von 0·0064 % auf 1 mm Diagrammeinteilung vergrössert und somit noch deutlich anzeigen würde, ist kein Anzeichen einer existierenden Umwandlung erkennbar.

2. Der zweite Weg war die Ermittlung der thermischen Vorgänge bei einer Modifikationsänderung des Aluminiums. Dazu wurde der Saladinapparat benutzt, welcher mit zwei Spiegelgalvanometern arbeitet. Die Abszisse zeigt mit Hilfe des einen Thermoelementes (Lötstelle 1, Fig. 2) die Temperatur des Ofens, gemessen im neutralen Körper (Porzellan), während das andere Thermoelement mit Hilfe zweier Lötstellen (Nr. 2 und 3), je eine im Porzellan und im Aluminium, an das Differentialgalvanometer angeschlossen ist und einen etwaigen thermischen Effekt als vertikale Ablenkung verrät. Beide Körper wurden in einem elektrischen Ofen gleichmässig erhitzt und abgekühlt. Die Erhitzung hat von 500 bis 600° C bei *Al* von 99·94 % bis 630° C etwa 50 Minuten gedauert, das Abkühlen für denselben Temperaturbereich 30 Minuten. Alle Abkühlungskurven zeigen bei 500° eine Krümmung, welche dadurch entstand, dass der anfänglich bei der Abkühlung zu deren Verlangsamung belassene kleine Heizstrom abgestellt wurde. Die Buchstaben (*t. r.*) an den Kurven deuten die Temperaturregulierung des Ofens. Diese Richtungsänderungen haben also mit dem Vorgang im Material nichts zu tun. Die Empfindlichkeit des Differentialgalvanometers wurde auf ± 5° eingestellt. Die Kurven (siehe Fig. 3) zeigten bis zum Aluminiumgehalt von 98 % keinen Knick, bei geringerem Aluminiumgehalte jedoch einen solchen bei 580° C. Um die Möglichkeit auszuschliessen, dass es sich in dem Gebiet des Umwandlungsfeldes um minimale Temperaturunterschiede handelt, also Effekte, welche bei einer Empfindlichkeit des Differentialgalvanometers von ± 5° nicht zum Vorschein kommen könnten, wurde bei weiteren Versuchen die Empfindlichkeit desselben auf ± 2° eingestellt. Jeder ± 1° entsprach 20 mm im Diagramm. Das ist die grösste Empfindlichkeit die man erreichen kann. Eine Verdoppelung derselben wirkte auf den Versuchen infolge den äusseren Einflüssen störend. Die vorliegenden Kurven (*a*, *b*, *c* und *d* in Fig. 3) zeigen trotz der erhöhten Empfindlichkeit keinen Knick, wohl aber konnte nunmehr beim gewöhnlichen Aluminium

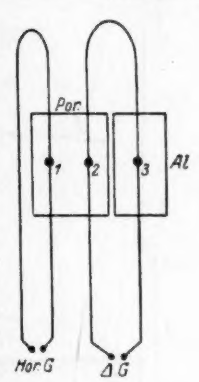


Fig. 2.

mit 0·63% Silizium (Kurve *e*) ein Refrigidiszenspunkt bei 558° und Recaleszenzpunkt bei 538° angezeigt werden. Die einzelnen Kurven sind so übereinander angeordnet, dass sie eine gemeinsame Temperaturabszisse haben. Die Ordinaten geben für jede Kurve gesondert die Empfindlichkeitsstufe von ± 2°, ± 5° bzw. ± 15° an. Aus diesen Kurven geht deutlich hervor, dass ein thermischer Effekt nur bei Anwesenheit von 0·63% Silizium beobachtet wurde und mit dem Siliziumgehalt regelmässig wächst.

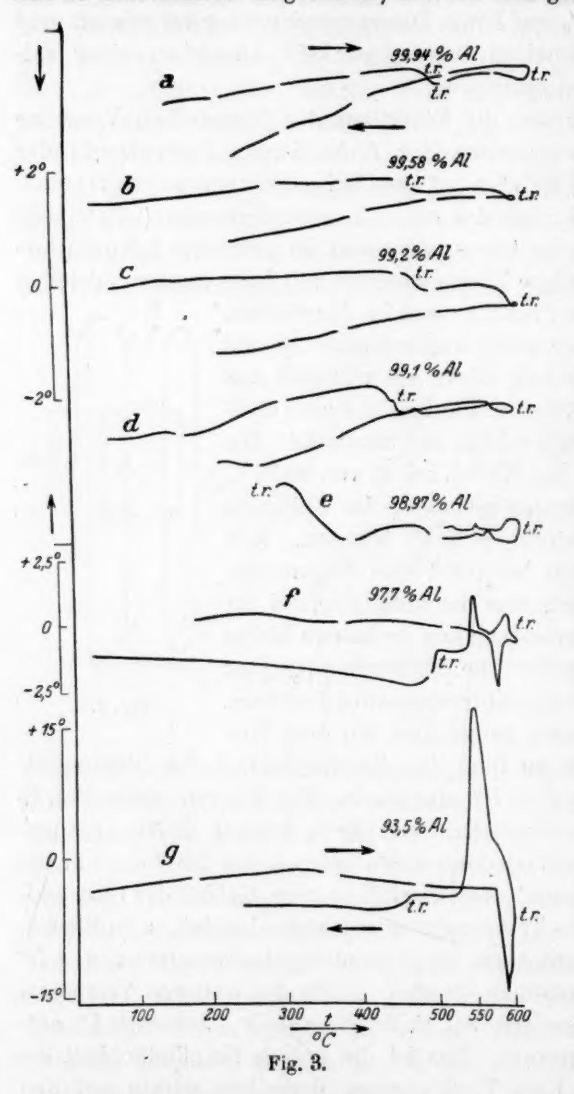


Fig. 3.

3. Zur Bestätigung und Kontrolle dieser thermischen Ergebnisse wurden endlich noch elektrische Widerstandsmessungen mit der Thomsonschen Brücke vorgenommen. Bekanntlich wird der elektrische Widerstand durch die Veränderung des Metallgefüges beeinflusst. Die Messungen erstreckten sich auf das Aufsuchen von Unregelmässigkeiten an den graphisch dargestellten Widerstandskurven um etwaige Modifikationsänderungen im Material zu ermitteln. Drähte von 20 cm Länge und 2 mm Durchmesser der oben erwähnten *Al*-Sorten und *AlSi*-Legierungen wurden an die kupfernen Zuleitungen angelötet, dadurch sind störende Über-



Fig. 4.

gangswiderstände durch Bildung von Al_2O_3 und zwischen Aluminium und Kupfer vermieden worden. Die Erhitzung geschah von 500 bis 600° C bei *Al* von 99·94 % bis 630° C sehr langsam, ebenso das Ab-

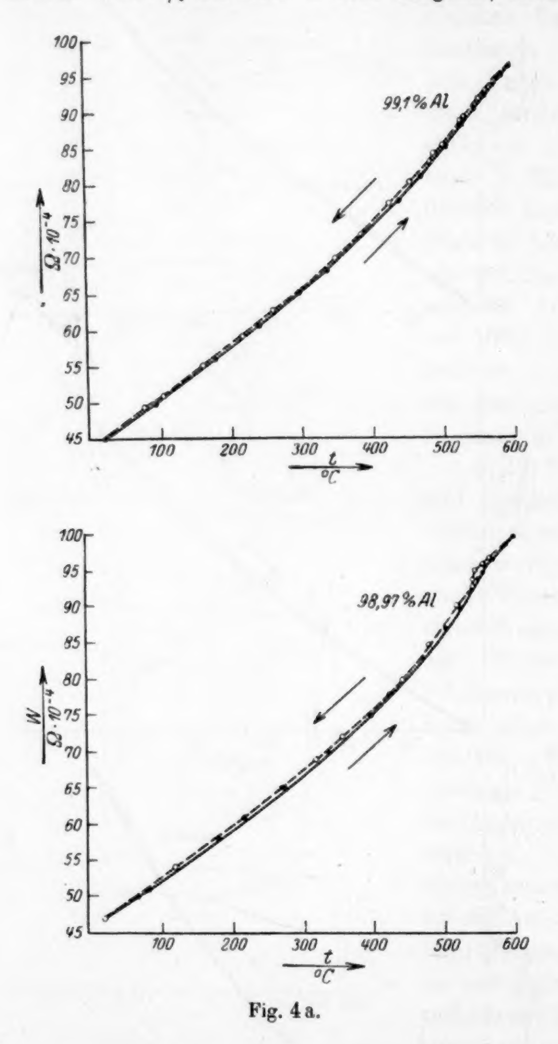


Fig. 4 a.

kühlen bei derselben Temperatur, und zwar in beiden Fällen bis zu Widerstandskonstanz. Die ausgewerteten Kurven (Fig. 4) zeigen ohne weiteres, dass bei ganz reinen Aluminiumsorten der Widerstand sich mit der Temperatur kontinuierlich ändert, während die anderen Proben

mit mindestens 0·63 % Silizium und aufwärts diskontinuierlich verlaufen unter Auftreten von Knicken. Diese Effekte treten mit guter Überein-

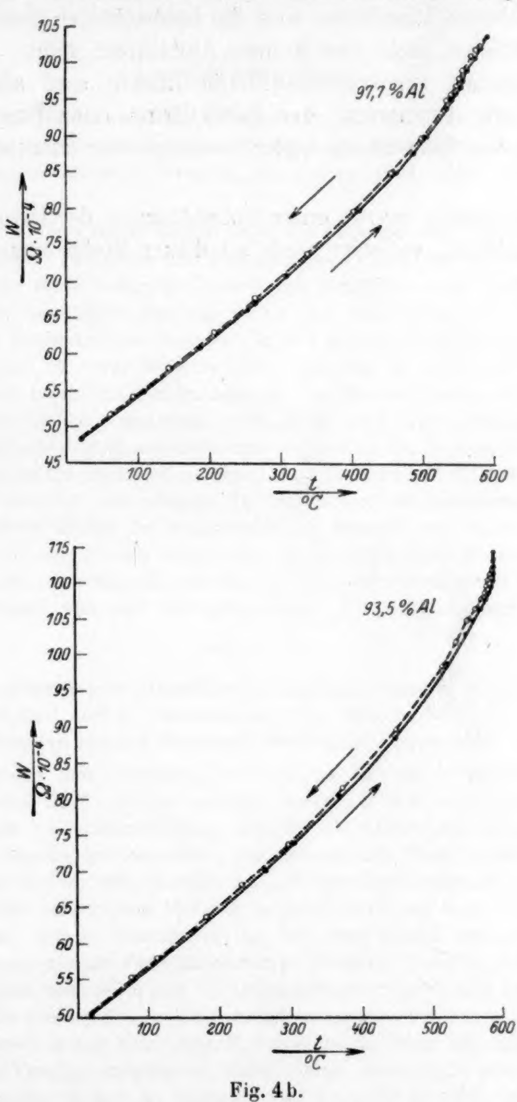


Fig. 4 b.

stimmung bei derselben Temperatur auf, bei welcher die korrespondierenden Verzögerungen der aufgenommenen Isothermen mit dem Saladinapparat auftraten.

Die Annahme, dass das Aluminium bei 560° C eine Modifikationsänderung erleidet, ist also zu verneinen. Nach den oben beschriebenen Resultaten sind die beobachteten thermischen und elektrischen Effekte nicht dem reinen Aluminium selber, sondern seinem Siliziumgehalt zuzuschreiben. Die Effekte sind also als durch Schmelzung bzw. Erstarrung des Eutektikuns oder Resorption oder Ausscheidung des Siliziumsegregates hervorgerufen anzusehen.

Die Untersuchung wurde unter Unterstützung der Helmholtz-Gesellschaft durchgeführt, welcher auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen sei.

Bücherschau.

Leitfaden der Kolloidchemie für Biologen und Mediziner von Hans Handovsky Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. 265 Seiten mit 36 Abbildungen, 49 Tabellen und 1 Tafel. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1926. Preis geh. M. 12.—, geb. M. 14.—.

Die zweite Auflage dieses Buches trägt den Untertitel einer Einführung in die allgemeine Physiologie, Pathologie und Pharmakologie. Von diesem Werk, dessen erste Auflage an dieser Stelle besprochen wurde, ist zunächst die gründliche Umgestaltung zu erwähnen, die dem Ganzen jetzt eine scharf gegliederte Gestalt gibt. Die sinnstörenden Druckfehler der ersten Auflage, vor allem in den physikalisch-chemischen Kapiteln, sind ausgemerzt. Es sei an dieser Stelle vermerkt, dass hier in der Gestalt der zweiten Auflage eine äusserst geschickte Verarbeitung der physikalisch-chemischen Grundlagen zunächst in die Kolloidchemie und damit auch in die unter dem Gesichtspunkt der Kolloidchemie behandelten biologisch-medizinischen Gebiete darstellt, die man nicht allen Büchern über diesen Gegenstand nachrühmen kann. Der Zuwachs von 60 Seiten gegenüber der ersten Auflage entstand zum grössten Teil durch das neu aufgenommene biologische Material. Das Buch ist für die Studierenden der Biologie und Medizin nicht leicht zu lesen. Mancher Physikochemiker aber dürfte an der physikalisch-chemischen Behandlung und Durchdringung der biologisch-medizinischen Materie Freude über die Nutzanwendungen seines Arbeitsgebietes und auch Anregung finden. Die zweite Auflage stellt einen Fortschritt dar. *A. Kuhn.*

Brownsche Bewegung und nichtflüssige disperse Systeme. Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift, Bd. XLII, Heft 3. Herausgegeben von Prof. Dr. Wo. Ostwald. 111 Seiten mit 95 Abbildungen. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927. Preis geh. M. 6.—.

Die in diesem Heft gegebenen Vorträge, die auf der 6. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft 1927 gehalten wurden, umfassen zwei verschiedene Gebiete. An erster Stelle steht ein Jubiläumsvortrag über die Brownsche Bewegung von R. Fürth, der sich durch Eleganz der Darstellung und konzentrierte Form auszeichnet.

Den Hauptteil des Heftes machen die „Nichtflüssigen dispersen Systeme" aus, und zwar Aerosole und feste disperse Systeme, Gebiete, die bislang in der Wissenschaft etwas heimatlos waren. Um so wichtiger ist es, hier eine Anzahl zusammenfassender Darstellungen zu finden aus der Feder fachkundiger Forscher: V. Kohlschütter über Aerosole, und besonders ausführlich und mit ausgezeichneten Abbildungen über topochemische Reaktionen. Über atmosphärische disperse Systeme referiert A. Stäger, über dispersoidchemische Faktoren in der Metallurgie F. Sauerwald. Ohne auf sämtliche in diesem Heft enthaltenen Vorträge eingehen zu können, seien nur noch die Arbeiten von J. Böhm über Röntgenuntersuchungen an anorganischen Kolloiden in einer dankenswert klaren Form und die Beschreibung einer Röntgenapparatur für kristallographische Untersuchungen im chemischen Laboratorium erwähnt, weil besonders die letztgenannte Arbeit auch für die Leser dieser Zeitschrift von grossem Interesse sein dürfte. *A. Kuhn.*

Der Bau der Atome und das Periodische System von Ivan Koppel. L. Voss, Leipzig 1927. Preis geh. M. 9.—, geb. M. 10.50.

Eine Darstellung der wichtigsten Ergebnisse der modernen Atomtheorie, die sich vor allem an den Chemiker und Chemiestudierenden wendet und etwas mehr bietet als die üblichen Einführungen. Nach Schilderung des Entwicklungsganges der Element- und Atomvorstellungen verweilt Verfasser ausführlicher bei der Bohrschen Theorie der Spektren, bringt dann im Auszug nebst Einführung in die erforderlichen mathematischen Spezialbegriffe die erweiterte Quantentheorie der Atome nach Sommerfeld und bespricht hierauf die Theorie des Periodischen Systems nach Bohr. Auch die Erweiterung der Bohrschen Elektronenverteilungsschemata durch Main Smith und Stoner wird erwähnt. Den Schluss bildet eine kurze Zusammenstellung der geochemischen Verteilungssätze von V. M. Goldschmidt. Die Auswertung der atomtheoretischen Ergebnisse für den Molekülbau (Kossel usw.) wird in diesem Rahmen nur kurz gestreift.

Das Buch wird in der getroffenen Auswahl sicherlich seinen Zweck erfüllen.

Fr. Hein.

Lehrbuch der Physik von Müller-Pouillet. 11. Auflage. Zweiter Band. Erste Hälfte. Lehre von der strahlenden Energie (Optik). Unter Mitwirkung von H. Erggelet, Jena; F. Jüttner, Breslau; A. König, Jena; M. v. Rohr, Jena; E. Schrödinger, Zürich, bearbeitet von O. Lummer. Unter redaktioneller Mitwirkung von Dr. H. Lehsheim. XVIII + 928 Seiten mit 624 Figuren im Text und auf 7 Tafeln. Friedrich Vieweg & Sohn A.-G., Braunschweig 1926. M. 50.—, geb. M. 54.—.

Gegenüber der früheren Auflage zeigt die vorliegende Auflage gerade dieses Bandes tiefgreifende Veränderungen, bedingt durch die Fortschritte der Optik in den letzten Jahren. Abgesehen von den von O. Lummer selbst oder zum Teil mitbearbeiteten Kapiteln „Das Wesen des Lichtes und der Wandel des Ätherbegriffes im Laufe der Zeiten", „Die Lichtgeschwindigkeit im ruhenden und bewegten Medium" (Lummer und Jüttner), „Die Abbildungslehre selbstleuchtender Objekte", „Die Strahlenbrechung und die von ihr abhängige Lichtwirkung optischer Systeme", „Die Abbildung nicht selbstleuchtender Objekte", die einen Niederschlag der hohen Experimentierkunst O. Lummers darstellen und deren kritische Besprechung sich erübrigt, verdient das Kapitel 11 „Das Auge und die Gesichtsempfindungen" (Erggelet, v. Rohr, Schrödinger) eine besondere Beachtung. Es dürfte hier zum ersten Male in einem Lehrbuch der Physik eine Zusammenstellung der physiologischen Optik gegeben sein, die infolge ihrer umfassenden und gründlichen Bearbeitung weit über die Bedürfnisse des Physikers hinausgeht und das Buch zu einem wertvollen Nachschlagewerk auch für Spezialwissenschaftler und für Arbeiten auf Grenzgebieten macht.

Der hohe Standpunkt, von dem aus das Buch geschrieben ist, macht es zu einem Standardwerk für jeden Naturwissenschaftler. Es stellt ein Vermächtnis O. Lummers an die wissenschaftliche Nachwelt dar.

Franz Rother.

Handbuch der Physik, herausgegeben von H. Geiger und K. Scheel. Band XV. Magnetismus, Elektromagnetisches Feld. Bearbeitet von mehreren Fachgenossen, redigiert von W. Westphal. VII + 532 Seiten in 8⁰, mit 291 Abbildungen. Julius Springer, Berlin 1927. Preis geh. M. 43.50, geb. M. 45.60.

Der erste Teil dieses ausgezeichneten Bandes ist den Erscheinungen und den Theorien des magnetostatischen und des stationären elektromagnetischen Feldes, sowie den magnetischen Eigenschaften der Materie gewidmet (Para-, Dia- und Ferromagne-

ismus). Die bekannten Verfasser dieser Artikel (P. Hertz, W. Steinhaus, E. Gumlich) haben es trefflich verstanden, die zum Teil sehr verwickelten Verhältnisse streng systematisch und klar darzulegen, wodurch ein geschlossener Überblick entsteht und der Band auch als Nachschlagewerk geeignet wird. Besonders hervorzuheben ist, dass die eichlichen Literaturangaben überall auch die modernsten Forschungen berücksichtigen. Hieran schliesst sich ein Aufsatz von Angenheister über das erdmagnetische Feld und eine Theorien an. Dieser wird dem Nichtspezialisten um so willkommener sein, als ich sonst in der rein physikalischen Literatur nur wenig über dieses interessante Gebiet ndet. Der zweite Teil des vorliegenden Bandes behandelt die Erscheinungen der zeitich veränderlichen Magnetfelder; je ein Kapitel ist hier der Induktion (S. Valentiner), en allgemeinen Grundlagen der technischen Wechselströme (R. Schmidt), den elekrischen Schwingungen geschlossener und offener Systeme (E. Alberti) und schliesslich inigen Dispersions- und Absorptionserscheinungen elektrischer Wellen gewidmet (W. Roanoff). Die Ausbreitungserscheinungen elektromagnetischer Felder sind an anderer telle des Handbuches behandelt; so wird dem Leser kaum ein Wunsch offen bleiben. Wie dies bei einem Werk aus dem Springerschen Verlag selbstverständlich erscheint, ntspricht die äussere Ausstattung dem inneren Werte des Bandes. *W. Ilberg.*

---

uantitative Analyse durch Elektrolyse. Begründet von Alexander Classen. 7. Auflage, umgearbeitet von Alexander Classen und Heinrich Danneel. IX + 399 Seiten mit 72 Textabbildungen (2 Tafeln). Julius Springer, Berlin 1927. Preis geb. M. 10.—.

Das nützliche Wissen der letzten sechs Auflagen erscheint nunmehr in einem vollommen neuen Rahmen. Das frühere System der Einteilung, nach dem zuerst die Einzelestimmungen der Elemente und dann ihre Trennung voneinander behandelt wurde, ist erlassen worden. Da hierdurch manche, bisher unvermeidliche Wiederholung fallen onnte, so ist der Umfang des Buches trotz des reichen Materials nur mässig gewachsen.

Als neues Einteilungsprinzip ist das periodische System zugrunde gelegt worden. ei jedem Element sind ausser den Einzelbestimmungen die wichtigsten Trennungen behrieben. Zugleich hat das Material eine kritische Sichtung erfahren, die weiteren Raum r das wirklich brauchbare Alte und für Neues (Mikroanalyse) geschaffen hat.

Vollkommen neu bearbeitet ist ferner die theoretische Einleitung, die früher zweifellos llzu knapp auf den Hauptzweck des Buches, die Anleitung zur Ausführung einer richgen Elektroanalyse, zugeschnitten war. Die neue Anordnung des theoretischen Stoffes stellt ne knappe und übersichtliche Einführung in die gesamte Elektrochemie dar. Die etwas allgemein gehaltenen Ausführungen über Potentialdifferenzen im zweiten Kapitel wirken diesem Rahmen nicht allein unangebracht, sondern sind sogar geeignet, manchen eser von dem Studium des theoretischen Teils abzuhalten. Ein Zwang zur Vollständigeit bzw. Modernität, der in dieser Konzession für die atomtheoretischen Vorstellungen m Ausdruck kommt, dürfte für ein vorwiegend praktischen Bedürfnissen dienendes uch wohl kaum bestehen. Der bereits vorhanden gewesene geschichtliche Teil ist an e Stelle gekommen, wohin er gehört, nämlich an den Anfang des Buches. Auch in m für den Praktiker wichtigen Teil über Ausführung technischer Analysen spürt man n neuen Geist, der das Arbeiten mit diesem Ratgeber zu einer wahren Freude macht.

Sachse.

Eingegangene Bücher.

Abderhalden, Emil, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Chemische Methoden, Teil 11, Heft 3, Lieferung 246. (Urban & Schwarzenberg, Berlin.) M. 22.–.

Abderhalden, Emil, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. III, Physikalisch-chemische Methoden, Teil B, Heft 4, Lieferung 248. (Urban & Schwarzenberg, Berlin.) M. 7.—.

Bauer, O. und Hansen, M., Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen. (Julius Springer.) Geb. M. 20.—.

Behrend, Fritz und Berg, Georg, Chemische Technologie. (Ferdinand Enke, Stuttgart.) Geh. M. 38.—, geb. M. 40.40.

Eucken, Arnold und Suhrmann, Rudolf, Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.) Brosch. M. 13.—, geb. M. 14.–.

Glocker, R., Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. (Julius Springer, Berlin.) M. 31.50.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, System-Nummer 6, Chlor. (Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin.) Preis M. 68.—, Subskriptionspreis M. 54.—.

Jellinek, Karl, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, I. Band. (Ferdinand Enke, Stuttgart.) Preis geh. M. 82.—, geb. M. 86.—.

Lorenz, Richard, Das Gesetz der chemischen Massenwirkung. (Johann Ambr. Barth, Leipzig.) Brosch. M. 12.50, geb. M. 14.50.

Nadai, A., Der bildsame Zustand der Werkstoffe. (Julius Springer, Berlin.) Geh. M. 15.–, geb. M. 16.50.

Naoum, Ph., Schiess- und Sprengstoffe. Technische Fortschrittsberichte, Band XVI. (Theodor Steinkopff, Dresden.)

Neue Beiträge zur reinen und angewandten Kolloidwissenschaft. Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift, Band XLIII, Heft 3. (Theodor Steinkopff, Dresden.) Geh. M. 15.—.

Roth, W. A., Physikalisch-chemische Übungen, 4. Auflage. (Leopold Voss, Leipzig.) Brosch. M. 13.—, geb. M. 15.—.

Schwab, Georg-Maria, Physikalisch-chemische Grundlagen der chemischen Technologie. Chemische Technologie in Einzeldarstellungen. (Otto Spamer, Leipzig.) Geh. M. 10.—, geb. M. 12.50.

Sidgwick, Nevil Vincent: The Electronic Theory of Valency. (Oxford University Press.) 15 s.

Waals, J. D. v. d., Lehrbuch der Thermostatik, bearbeitet von Ph. Kohnstamm. (Johann Ambr. Barth, Leipzig.) Brosch. M. 22.—, geb. M. 24.—.

Untersuchung der ultraroten Eigenschwingungen binärer Oxyde (*BeO, MgO, CaO, ZnO*).

Von

Sibylle Tolksdorf.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 11. 27.)

Einleitung.

Unter den verschiedenen Methoden, die ein Studium des Feinbaues ler Kristalle bezwecken, zeichnet sich die Ultrarotmethode (optische Bestimmung der Gitterfrequenzen) durch die nahe Beziehung aus, in ler ihre Ergebnisse zu einigen physikalisch-chemischen Tatsachen stehen. Die allgemeinsten theoretischen Grundlagen dieser Zusammenhänge, auf lie hier nicht weiter eingegangen werden soll, sind in der von Born eschaffenen Gittertheorie[1]) gegeben.

Das Zustandekommen der ultraroten Eigenschwingungen ist folendermassen zu verstehen: unter den Schwingungen, die die Parikeln eines Raumgitters ausführen können, sind ausser den elastischkustischen, bei denen das ganze Gitter wie ein Kontinuum schwingt, olche möglich, die auf Schwingungen der Teilchen gegeneinander eruhen. Sind diese Teilchen geladen, so kann eine elektromagnetische Velle, deren Frequenz einer solchen Eigenschwingung entspricht, die chwingung anregen, wobei die Energie der Schwingung der Energie es elektromagnetischen Wechselfeldes entnommen wird. Bedingung ür das Eintreten der optischen Resonanz ist das Vorhandensein eines on Null verschiedenen elektrischen Momentes im Kristall; ist das elekrische Moment einer Eigenschwingung Null, so kann sich die Schwinung nur in nicht optischen Eigenschaften, z. B. in den spezifischen Wärmen bemerkbar machen. Man hat also zwischen aktiven Schwinungen (elektrisches Moment von Null verschieden) und inaktiven chwingungen (elektrisches Moment gleich Null) zu unterscheiden. Die

[1]) Born, Probleme der Atomdynamik 1926; Handbuch der Physik, herausgegeben on Geiger-Scheel, Band 24, Springer 1927.

Zahl sämtlicher Eigenschwingungen eines Kristalles und die Richtung der elektrischen Momente lassen sich nun aus reinen Symmetriebetrachtungen erschliessen; eine systematische Untersuchung dieser Abhängigkeit der Eigenschwingungen von der Gitteranordnung der — geladenen — Teilchen liegt in der Arbeit von Brester: „Kristallsymmetrie und Reststrahlen“[1]) vor. Hier werden zunächst Schwingungsform, Anzahl der aktiven und inaktiven Schwingungen und Richtung der elektrischen Momente für endliche Punktsysteme (32 Kristallklassen) abgeleitet und die hierbei gewonnenen Ergebnisse auf Grund des Isomorphismus der 230 Raumgruppen mit den 32 Punktsystemen auf das unendliche Diskontinuum übertragen.

Der Zusammenhang zwischen Ultrarotspektren und Atomwärmen ist dadurch gegeben, dass die moderne Theorie der spezifischen Wärmen speziell auf die Berücksichtigung der Eigenschwingungen und Gitteranordnung der festen Körper aufgebaut ist. Während Debye[2]) den festen Körper als Kontinuum betrachtet und seine elastisch-akustischen Schwingungen aus der Elastizitätstheorie berechnet, können Born und v. Karmàn[3]) der Debyeschen Funktion vom Standpunkt der Raumgitterstruktur aus eine ganz allgemeine Ableitung geben, indem sie die Bewegungsgleichungen der Atome unter Berücksichtigung der zwischen ihnen herrschenden Anziehungs- und Abstossungskräfte aufstellen. Es zeigt sich nun, dass bei den thermisch einfachen Stoffen, deren c_p-Verlauf sich durch die Debye-Funktion darstellen lässt, die darin auftretenden Grenzfrequenzen ν_{max} mit den optisch bestimmbaren Eigenschwingungen annähernd zusammenfallen.

Die Oxyde. In der vorliegenden Arbeit werden die ultraroten Spektren einiger zweiatomiger Oxyde untersucht.

Bei diesen Oxyden (*BeO*, *MgO*, *CaO*, *ZnO*) interessieren wegen der Abhängigkeit des Eigenschwingungsspektrums vom Gittertypus zunächst die Kristallstrukturen, die sämtlich röntgenographisch bestimmt worden sind. *MgO*[4]) und *CaO*[5]) kristallisieren kubisch im Steinsalztyp, d. h. die Metallionen und die Sauerstoffionen bilden zwei, längs der

[1]) Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen, Diss. Utrecht 1923.

[2]) Debye, Ann. Phys. **39**, 789 (1912).

[3]) v. Karmàn, Physik. Zeitschr. **13**, 297 (1912).

[4]) Davey und Hoffmann, Phys. Rev. **15**, 333 (1920); Gerlach und Pauli, Zeitschr. f. Physik **7**, 116 (1921); Schiebold, Zeitschr. f. Krist. **56**, 430 (1921); Wyckoff, Amer. Journ. of Science Sill. **5**, I, 138 (1921); Gerlach, Zeitschr. f. Physik **9**, 184 (1922).

[5]) Davey und Hoffmann, loc. cit. [4]); Gerlach und Pauli, loc. cit. [4]); Davey, Phys. Rev. **21**, 213 (1913).

halben Körperdiagonalen gegeneinander verschobene, allseitig flächenzentrierte Gitter. Die Koordinaten der Punktlagen sind: $(0\,0\,0)$, $(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2})$.

BeO[1]) und ZnO[2]) sind hexagonal und gehören zum Wurtzittyp; die $Be(Zn)$ sowie die O-Atome bilden für sich je ein Gitter von der Art der hexagonalen dichtesten Kugelpackung; beim BeO entspricht das Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 1{\cdot}633$ dem theoretischen Wert, während das Gitter von ZnO längs der c-Achse etwas zusammengedrückt ist $\left(\frac{c}{a} = 1{\cdot}608\right)$; das O-Gitter entsteht — geometrisch — aus dem $Be(Zn)$-Gitter durch Verschiebung parallel der c-Achse, so dass jedes Sauerstoffatom im Zentrum von vier Metallatomen liegt, die nahezu ein reguläres Tetraeder bilden. Die Koordinaten der Punktlagen sind:

$$\text{Metall: } \begin{pmatrix} 0\,0\,0 \\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{2} \end{pmatrix} \qquad \text{Sauerstoff: } \begin{pmatrix} 0 \;\; 0, \;\; u \\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\;u + \frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

Für den Parameter u wird in der Literatur $0{\cdot}375$ angegeben[3]).

Die Frage, ob bei diesen beiden Oxyden — und allgemein bei Kristallen des Wurtztittypus — ein Atom- oder ein Ionengitter vorliegt, ist auf Grund des heutigen Standes der Röntgenanalyse nicht eindeutig zu beantworten. Nachdem man lange Zeit im BeO ein Atomgitter vor sich zu haben glaubte, zeigen die neuesten Arbeiten von Zachariasen[4]) und von Claassen[5]), dass sich die Intensitäten ebensogut unter Zugrundelegung eines Ionengitters wiedergeben lassen, wenn man die räumliche Ausdehnung der Elektronenwolke und die Richtungsabhängigkeit des Streuvermögens berücksichtigt. Nach der von Grimm und Sommerfeld[6]) entwickelten Theorie der Tetraederbindung beruht die geometrische Verwandtschaft zwischen dem Wurtzit- und dem Diamantgitter auf einem ähnlichen Bindungsmechanismus: Verschmierung der Elektronenbahnen und Sonderstellung von je vier

---

1) Gerlach, loc. cit. 4); McKeehan, Proc. Nat. Acad. Sc. **8**, 270 (1922); Zachariasen, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 201 (1926).

2) W. L. Bragg, Phil. Mag. VI, **39**, 647 (1920); Aminoff, Zeitschr. f. Krist. **57**, 4 (1922); Weber, Zeitschr. f. Krist. **57**, 398 (1922).

3) Siehe unten 4) und 5). Allgemeines über Röntgenstrukturen: P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen 1923, Handbuch der Physik, Geiger-Scheel, Band 24, Springer 1927.

4) Zachariasen, Zeitschr. f. Physik **40**, 637 (1927).

5) Claassen, Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 139 (1926).

6) Grimm und Sommerfeld, Zeitschr. f. Physik **36**, 36 (1926); Grimm, Handbuch der Physik, Geiger-Scheel, Band 22 und 24, Springer 1926/27.

Aussenelektronen. Die röntgenographische Prüfung der sich daraus ergebenden Konsequenzen für den Ansatz des Strukturfaktors und den Verlauf der Intensitäten — speziell bei höheren Ordnungen — ist noch nicht gemacht worden. Andererseits liefert eine Rechnung von Niessen[1]) über die Aufladung der Atome infolge der — bei verschiedenartigen Kernen — zeitlich unsymmetrischen Elektronenverteilung immerhin eine grössenordnungsmässige Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem experimentell gefundenen Verhältnis des Streuverhältnisses der Atome. Pauling[2]) ist es jedoch neuerdings auf Grund der Goldschmidtschen Systematik und der Schrödingerschen Wellenmechanik gelungen, die Gitterabstände der Kristalle des Wurtzittypus in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment zu berechnen, wenn beide Kristallbausteine als Ionen angenommen werden.

Eine Betrachtung der in der Bresterschen Systematik ultraroter Eigenschwingungen in festen Körpern enthaltenen Voraussetzungen zeigt, dass sich mit Hilfe der Ultrarotmethode Schlüsse auf den spezielleren Ionenbau ziehen lassen müssen. Brester rechnet mit Gittern aus starren, geladenen Kugeln, zwischen denen Zentralkräfte wirken (harmonischer Oszillator) — ein Grenzfall, dem als Gegenpol das durch Umlagerung oder Verschmelzung der Elektronenhüllen gekennzeichnete Atomgitter gegenübersteht. Die Wirklichkeit stellt natürlich nur Annäherungen und Übergänge zwischen diesen Idealfällen dar, wofür die Kristalle des Wurtzittypus ein Beispiel liefern. Eine jede Abweichung der Elektronenhülle von der Kugelsymmetrie (durch Polarisation usw.) muss also — über die Brestersche Systematik hinaus — das Auftreten neuer Freiheitsgrade und neuer Schwingungen zur Folge haben. Die Ultrarotmethode bietet also — neben der Diskussion der Röntgenintensitäten — eine weitere Möglichkeit, die „Verschmierung“ der Elektronenhüllen der Kristallbausteine zu studieren. Allerdings ist es heute unmöglich, quantitative Aussagen zu machen, zumal noch kaum Untersuchungen unter diesem Gesichtspunkt vorliegen. Ein systematisches Studium der Anzahl und Intensität der Grund-, Ober- und Kombinationsschwingungen an einfachen, am besten binären Verbindungen dürfte hier weiterführen, und die vorliegende Arbeit kann vielleicht einen experimentellen Beitrag im Hinblick auf diese Fragestellung liefern.

---

[1]) Niessen, Physik. Zeitschr. **27**, 299 (1926).

[2]) Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 765 (1927).

Die Eigenschwingungen der vier Oxyde sind noch nicht bekannt; zwei ältere Untersuchungen beschäftigen sich mit dem Absorptionsvermögen von MgO und ZnO — Ångström[1]) — und dem Reflexionsvermögen von MgO, CaO und ZnO — Coblentz[2]) — im Ultrarot; es sind aber nur bei wenigen diskreten Wellenlängen[3]) Messungen gemacht worden, mit dem Ergebnis, dass Absorptions- wie Reflexionsvermögen mit wachsender Wellenlänge abnehmen.

II. Experimenteller Teil.

1. Absorptionsmessungen.

Das Prismenspektrometer. Die Messungen zwischen 2 und 22 μ wurden mit einem Prismenspektrometer gemacht; als Empfangsinstrument für die zerlegte Strahlung diente ein Mikroradiometer. Die Anordnung der Apparatur[4]) zeigt die folgende Skizze (Fig. 1):

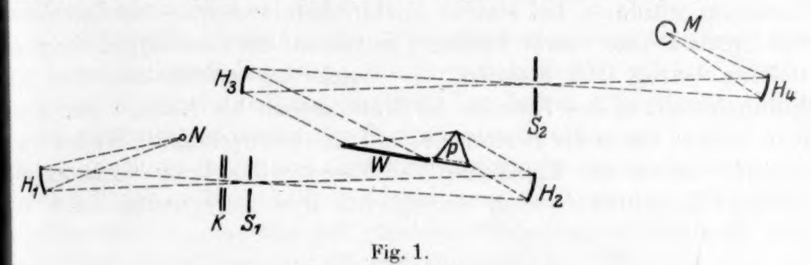


Fig. 1.

N ist die Lichtquelle (Nernstbrenner), die der Hohlspiegel H_1 auf dem Eintrittsspalt S_1 abbildet; die vom Spalt ausgehenden Strahlen werden von dem Hohlspiegel H_2 parallel gemacht und gelangen — nach dem Durchgang durch das Prisma mit Wadsworthspiegel — auf den Hohlspiegel H_3, der in dem Spalt S_2 das Bild von S_1 entwirft; der Hohlspiegel H_4 vereinigt das Strahlenbündel auf der Lötstelle des Thermoelementes in dem Mikroradiometer M. Vor dem Eintrittsspalt S_1 befindet sich eine Klappe K zum Absperren der Strahlung und zwischen K und S_1 eine Vorrichtung zur Befestigung der Absorptionsschicht. Die durch Hochziehen der Klappe im Mikroradiometer erzeugten Ausschläge werden mit Hilfe von Fernrohr und beleuchteter Skala abgelesen; die Skala war 2 bis 2·5 m vom Mikroradiometer entfernt.

[1]) Ångström, Wied. Ann. **36**, 715 (1889).
[2]) Coblentz, Bull. Bureau of Standards **9**, 283 (1913).
[3]) Nämlich bei: 0·54 μ, 0·60 μ, 0·95 μ, 4·4 μ, 8·8 μ, 24 μ.
[4]) Vgl. auch Herzog und Laski, Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 136 (1926).

Als Lichtquelle diente ein Nernstbrenner der Firma Glasco zu 0·5 Amp. und 95 Volt. Bei späteren Messungen wurden 1 Amp.-Brenner ohne Heizvorrichtung benutzt. Gespeist wurde der Brenner von der Hausbatterie (110 Volt); dadurch war eine gute Konstanz von Stromstärke und Spannung gegeben. Zur Kontrolle wurde ein empfindliches Ampèremeter mit Regulierwiderstand in den Stromkreis eingeschaltet. Als Dauerbelastung erwiesen sich 0·45 bzw. 0·90 Amp. als günstig.

Das Spektrometer ist von der Firma Leiss gebaut; die an den Oberflächen versilberten Hohlspiegel haben 6 cm Durchmesser und 35 cm Brennweite; die Spalte sind in der Höhe und in der Breite verstellbar, doch wurde im allgemeinen mit der maximalen Spalthöhe von 2 cm gearbeitet, während die Breiten in dem Gebiet von 2 bis 22 μ zwischen 0·1 und 1·0 mm variierten. (Genaue Angaben der jeweiligen Spaltbreiten in Wellenlängen sind in den Kurven zu finden.) Das Spektrum wurde — bei starren Spektrometerarmen — durch Drehen des Prismas über einem Teilkreis gemessen; die Genauigkeit der Einstellung betrug 0·05 Minuten. Die Justierung erfolgte so, dass die Minimumstellung des Prismas für Natriumlicht als Nullage angenommen wurde; der in der Basisebene des Prismas angebrachte Wadsworthspiegel[1]) diente zur Einhaltung der Minimumbeziehung auch für die übrigen Wellenlängen und ermöglichte ihre Berechnung nach der Gleichung $n = \frac{\sin\frac{\vartheta+\varphi}{2}}{\sin\frac{\varphi}{2}}$, worin ϑ der Ablenkungs- und φ der Prismenwinkel ist. Zur Abschirmung diffuser kurzwelliger Strahlung war das ganze Spektrometer in einem Blechkasten eingebaut.

Über die benutzten Prismen gibt die folgende Tabelle Auskunft:

Tabelle 1.

Substanz	Wellenlängenbereich in μ	Brechender Winkel φ	Höhe in Zentimeter	Kantenlänge in Zentimeter
Flussspat	3– 8	59° 59′ 15″	4·0	3·8
Steinsalz	8–15	59° 30′	5·0	5·6
Sylvin	15–22	53° 20′	5·0	4·2

Alle Prismen bestanden aus sehr fehlerfreiem Material; für die leihweise Überlassung des Flussspat- und Sylvinprismas sind wir Herrn Präsidenten Paschen zu grossem Dank verpflichtet.

1) Wadsworth, Phil. Mag. V, **38**, 337 (1894).

Das **Mikroradiometer** entspricht einer **Rubensschen** Konstruktion[1]: in einem Magnetfeld hängt das aus Bi — (Bi 14 % Sn) bestehende Thermoelement an einem wenige μ dicken Quarzfaden, der ausserdem einen Ablesespiegel von 5 mm Durchmesser trägt. Das System befindet sich in einem doppelwandigen Metallgefäss, das die Strahlung durch ein geeignetes Fenster (aus Flussspat, Steinsalz oder Sylvin) eintreten lässt. Die geschwärzte Lötstelle ist etwa 1 mm² gross. Der durch Absorption ultraroter Strahlung erzeugte Thermostrom bewirkt eine Drehung des Systems im Magnetfeld — die Schwingungsdauer beträgt 11 Sekunden — die bei kleinen Ausschlägen proportional der einfallenden Intensität ist. Das Mikroradiometer ist mit Hilfe einer **Juliusschen** Aufhängung erschütterungsfrei aufgestellt; die Kupferdrähte, welche die Platte mit dem Mikroradiometer tragen, stecken zum Schutz gegen Luftströmungen in Glasröhren. Das Instrument selbst ist von einem Blechkasten umgeben.

Die **Empfindlichkeit** des Mikroradiometers war so gross, dass der Ausschlag bei Beleuchtung mit einer Hefnerkerze auf 1 m Kerzen- und 1 m Skalenabstand umgerechnet 7 m betrug. Sämtliche Untersuchungen konnten wegen der Temperaturschwankungen in dem nach Süden gelegenen Raum und der Störungen infolge des Institutsbetriebes nur bei Nacht und windstillem Wetter ausgeführt werden. Die Ruhelage des Instrumentes war bei günstigen Witterungsverhältnissen während eines Ausschlages auf 0.1 mm konstant.

Das **Untersuchungsmaterial** bestand aus Oxyden von Kahlbaum und Merck. Die Absorptionsschichten wurden folgendermassen hergestellt[2]: die bis zur Gewichtskonstanz geglühte Substanz wurde in einem Achatmörser rasch pulverisiert, auf zwei gut polierte Steinsalzplatten aufgestäubt und an den Rändern mit Klebwachs verschmolzen; die geeignete Schichtdicke musste in jedem Fall empirisch festgestellt werden, da die allgemeine Absorption bei den verschiedenen Substanzen und Wellenlängenbereichen variierte. Bei einiger Übung gelang es, die Schichten so gleichmässig herzustellen, dass die ganz durchsichtigen Steinsalzplatten nur leicht getrübt erschienen. Die Grösse der Platten war etwa 2.5 × 1.5 cm, ihre Dicke ungefähr 0.2 cm; im Sylvingebiet wurde mit 0.1 cm dicken Platten gearbeitet, weil hier die Absorption des Steinsalzes beträchtlich ansteigt. Selbstverständlich wurde die Emission beim Durchgang durch zwei gleich dicke Leerplatten gemessen.

[1] Ausgeführt von Herrn Universitätsmechaniker O. Muselius.

[2] G. Laski und S. Tolksdorf, Eine einfache Absorptionsmethode im Ultrarot, Naturwissenschaften **14**, 21 (1926).

Die Verunreinigungen der Oxyde waren weniger als 2% und unterhalb der Empfindlichkeit der Methode.

Kritik der Messungen. Die Verunreinigungen der Strahlung (durch diffuse Zerstreuung kurzwelligen Lichtes im Prisma) schwankte zwischen 1 und 3%. Um sie unwirksam zu machen, wurde zum Absperren der Strahlung durchsichtiges Material benutzt und zwar von 5 μ an eine Glasplatte, von 10 μ an eine klare Flussspatplatte: auf diese Weise fiel die — unvergleichlich intensivere — kurzwellige Streustrahlung ständig ins Mikroradiometer und bewirkte lediglich eine Verschiebung des Nullpunktes. Unterhalb 5 μ wurde eine mehrfache Blechklappe benutzt. Die Wellenlänge wurde nach der oben angegebenen Minimumbeziehung berechnet; die Brechungsindizes wurden den neuesten Daten aus Landolt-Börnstein entnommen. Geeicht wurden die Wellenlängen an der Kohlensäureabsorption bei 4·27 μ; die Wellenlängen sind auf 2% genau. Eine besondere Schwierigkeit beim Messen bestand darin, dass sich bei Auswechseln von Schicht- und Leerplatten die Schichtdicke veränderte (da sich die Steinsalzplatten nicht fest aufeinanderpressen lassen); so konnte man nur über kleine, sich überschneidende Spektralbereiche eine Anzahl von Emissions- bzw. Absorptionswerten nacheinander messen und musste diese Kurvenstücke mit Hilfe der gemessenen Anschlusspunkte aufeinander beziehen.

Jede Substanz wurde in jedem Prismengebiet mehrere Male gemessen; die unten wiedergegebenen Kurven sind als graphisch bestimmte Mittelwerte aller dieser Messungen zu verstehen. Aus Gründen der Raumersparnis und der Übersichtlichkeit werden aus dem gesamten Zahlenmaterial nur je eine Messreihe mitgeteilt; es möge aber noch einmal ausdrücklich betont werden, dass nur solche Strukturen in die gemittelten Kurven aufgenommen wurden, die sich in allen Messreihen zeigten. Die Messungen sind bei verschiedenen Justierungen und teilweise nach beträchtlichen Zeitintervallen ausgeführt worden.

2. Reflexionsmessungen.

Neben den Absorptionsmessungen wurde auch das Reflexionsvermögen der Oxyde bestimmt. Dazu wurden die pulverisierten Substanzen mit einer hydraulischen Presse bei 300 Atm. zu Platten gepresst und poliert. Zwischen Nernstbrenner und Eintrittsspalt wurde ein Stativ angeordnet, welches die Platten trug und sie gegen einen ebenen, oberflächenversilberten Spiegel auszuwechseln gestattete.

Es zeigte sich jedoch, dass die Reflexionsmessungen wenig ergiebig waren: erstens liefern sie die Grundschwingung mit einer ge-

wissen Verschiebung[1]), zweitens ist das Reflexionsvermögen so gering, dass sich die Oberschwingungen nicht bemerkbar machen. Die Methode wurde deshalb bald verlassen.

III. Ergebnisse.

A. Die kubischen Oxyde MgO und CaO.

Die Durchlässigkeitsspektren der vier Substanzen zeigen — entsprechend den Gittertypen — ein verschiedenes Bild. Die kubischen Substanzen zeichnen sich durch grosse Einfachheit aus; die Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der gefundenen Durchlässigkeitsminima und eine qualitative Angabe ihrer Intensitäten; die Figg. 2 und 3 enthalten die gemessenen Durchlässigkeitsspektren von MgO und CaO in logarithmischem Massstab und die Tabellen 3 und 4 das Zahlenmaterial je einer Messreihe.

Tabelle 2.

	λ in μ	Intensität	Frequenz	ν beobachtet $\cdot 10^{-13}$	ν berechnet $\cdot 10^{-13}$
MgO	14·2	st.	ν	0·211	—
	7·65	schw.	2ν	0·393	0·422
	3·85	schw.	4ν	0·780	0·844
CaO	22·05	m.st.	ν	0·136	—
	9·75	s.schw.	2ν	0·321	0·308

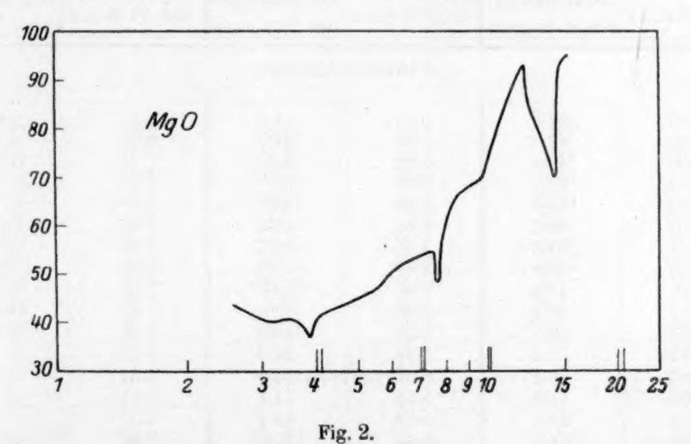


Fig. 2.

Nach **Brester** ist nur **eine** Frequenz des harmonischen Oszillators zu erwarten; dagegen wird experimentell je **eine anharmonische** Schwingung gefunden. Bei MgO sind ausser der Grundschwingung

[1]) Försterling, Ann. Phys. 61, 577 (1920).

die Oktave und Duodezime vorhanden; hingegen ist 3ν nicht sichergestellt. Bei *CaO* sind Grundschwingung und Oktave gemessen; höhere Obertöne sind offenbar wegen der starken allgemeinen Absorption der

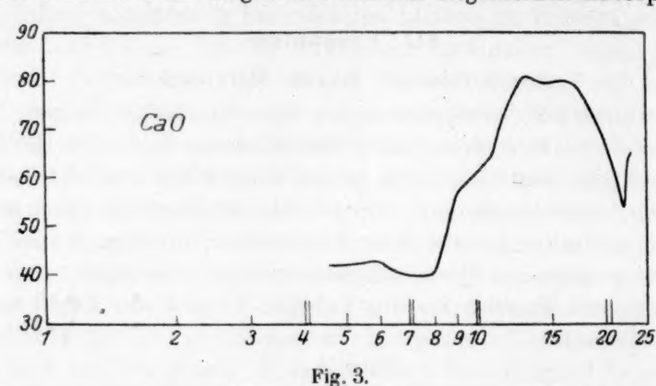


Fig. 3.

untersuchten Schicht nicht gefunden worden. Ob die bei beiden Substanzen vorhandenen kleinen Buckel in den Kurven reell sind und auf neue Frequenzen hindeuten, bleibt einer weiteren Untersuchung vorbehalten.

Tabelle 3. Durchlässigkeitskurve von *MgO*.

λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent
		Flussspatprisma			
2·56	43·5	5·64	44·1	6·87	46·7
2·86	42·3	5·85	44·0	6·98	47·0
2·80	42·5	6·02	44·1	7·10	49·8
2·92	39·7	6·19	39·7	7·15	49·9
3·05	39·2	6·36	45·9	7·19	47·4
3·16	39·2	6·51	47·4	7·24	48·9
3·28	39·3	4·65	42·7	7·29	49·3
3·38	39·8	4·77	42·9	7·34	48·4
3·48	40·4	4·91	43·6	7·38	47·8
3·57	38·6	5·05	43·4	7·42	49·6
3·68	39·1	5·15	44·9	7·46	49·2
3·77	37·5	5·32	54·2	7·50	47·8
3·86	36·4	5·45	54·5	7·54	46·7
4·00	41·2	5·56	74·4	7·61	43·8
4·11	42·6	5·69	46·4	7·67	47·0
4·25	41·4	5·80	47·8	7·76	49·5
4·38	40·4	5·93	44·2	7·86	49·5
4·50	40·8	6·04	44·7	7·96	50·6
4·61	40·6	6·15	46·1	8·10	58·9
4·86	41·3	6·26	45·4	8·25	61·8
5·08	42·1	6·46	46·4	8·37	58·2
5·27	42·0	6·62	47·2	8·56	60·4
5·46	40·2	6·75	46·9		

Tabelle 3 (Fortsetzung).

λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent
Steinsalzprisma					
8·00	60·2	10·58	86·2	13·46	73·8
8·21	61·5	10·75	87·5	13·50	72·3
8·40	66·0	10·90	89·4	13·65	71·5
8·61	69·4	11·48	86·1	13.75	68·5
8·80	71·0	11·70	85·2	13·90	66·5
9·00	72·2	11·87	89·4	13·99	65·4
9·22	72·0	12·08	91·0	14·15	66·5
9·40	72·9	12·22	92·6	14·29	64·6
9·55	72·0	12·42	88·2	14·36	71·0
9·72	72·2	12·60	81·6	14·48	76·8
9·90	76·6	12·78	84·0	14·62	87·7
10·08	77·3	12·95	81·4	14·78	92·7
10·25	81·6	13·12	79·0	14·92	95·3
10·40	85·2	13·32	76·0		

Tabelle 4. Durchlässigkeitskurve von CaO.

λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent
Flussspatprisma					
3·87	59·4	4·69	66·5	5·37	69·5
3·96	60·1	4·76	66·4	5·43	71·5
4·04	59·9	4·84	66·0	5·49	71·5
4·09	61·5	4·90	66·6	5·55	71·8
4·22	62·4	4·97	76·6	5·61	73·3
4·30	64·2	5·04	67·8	5·67	72·8
4·38	64·2	5·11	69·2	5·73	75·0
4·46	66·0	5·19	69·7	5·80	73·8
4·54	66·3	5·24	70·8	5·86	72·8
4·61	65·1	5·31	70·2	5·90	72·4
Steinsalzprisma					
9·35	59·4	10·72	61·9	12·30	60·8
9·48	58·8	10·93	60·8	12·48	64·2
9·65	58·7	11·12	62·6	12·68	60·2
9·82	56·3	11·35	58·9	12·85	63·8
10·00	55·8	11·54	59·0	13·05	59·2
10·18	57·8	11·47	59·2	13·22	61·9
10·34	60·7	11·93	61·6	13·39	70·2
10·50	60·9	12·11	58·8		

Tabelle 4 (Fortsetzung).

λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent
Sylvinprisma					
13·29	81·4	16·25	80·8	19·60	60·8
13·50	80·7	16·40	81·3	19·81	59·2
13·68	81·6	16·54	80·1	20·01	55·2
13·83	79·8	16·84	81·6	20·22	58·0
14·00	78·4	17·12	80·6	20·44	57·3
14·20	78·2	17·41	79·8	20·68	53·5
14·38	78·2	17·69	77·8	20·78	54·4
14·52	77·8	17·95	77·8	21·10	51·2
14·70	78·4	18·19	82·4	21·29	55·7
14·88	78·3			21·50	50·2
15·02	78·3	17·95	68·4	21·70	46·3
15·19	79·4	18·19	65·6	21·89	48·2
15·43	80·4	18·42	62·2	22·09	43·4
15·50	80·3	18·68	63·2	22·28	51·6
15·65	81·5	18·92	61·6	22·44	50·3
15·80	81·4	19·15	62·4	22·60	54·0
15·95	80·2	19·38	59·8	22·79	53·5
16·10	80·9				

B. Die hexagonalen Oxyde *BeO* und *ZnO*.

Die Spektren der hexagonalen Oxyde zeigen eine wesentlich verwickeltere Struktur. Die Übersicht über die gefundenen Frequenzen und deren Deutung ist in den Tabellen 5 und 6 gegeben. Die Durchlässigkeitsspektren sind in den Fig. 4 und 5 dargestellt, das Zahlenmaterial je einer Messreihe ist in Tabelle 7 und 8 angeführt.

Tabelle 5. Frequenzen von *BeO*.

λ in μ	Intensität	Frequenz	ν beobachtet $\cdot 10^{-13}$	ν berechnet $\cdot 10^{-13}$
10·5—14·0	s.st.	ν_1, ν_2	0·285 bis 0·212	—
8·18	schw.	ν_3	0·346	—
7·15	st.	$2\nu_2$	0·418	0·418
6·40	st.	$2\nu_1$	0·469	0·469
4·28	m.st.	CO_2	0·705	—
4·00	schw.	$2\nu_2+\nu_3$	0·750	0·764
		$3\nu_1+\nu_3$		1·051
		$3\nu_1+\nu_2$	1·071	0·913
2·80—3·15	breit	$2\nu_1+2\nu_2$	bis 0·952	0·887
		$3\nu_2+\nu_1$		0·888

Tabelle 6. Frequenzen von ZnO.

λ in μ	Intensität	Frequenz	ν beobachtet $\cdot 10^{-13}$	ν berechnet $\cdot 10^{-13}$
22—28	—	ν_1, ν_2	—	—
15·2	s.schw.	ν_3	0·197	—
13·95	m.st.	$2\nu_2$	0·215	—
12·35	schw.	$\nu_1 + \nu_2$	0·243	0·237
11·55	m.st.	$2\nu_1$	0·260	—
8·65	m.st.	$\nu_1 + 2\nu_2$	0·347	0·345
8·1	s.schw.	$2\nu_1 + \nu_2$	0·370	0·369
6·7	schw.	$\nu_1 + 3\nu_2$	0·448	0·452
6·2	s.schw.	$2\nu_1 + 2\nu_2$	0·484	0·475
6·0	s.schw.	$3\nu_1 + \nu_2$	0·500	0·497
5·5	schw.	$\nu_1 + 4\nu_2$	0·546	0·560
4·70	s.schw.	$\nu_2 + 4\nu_1$	0·638	0·638
4·28	st.	CO_2	0·701	—

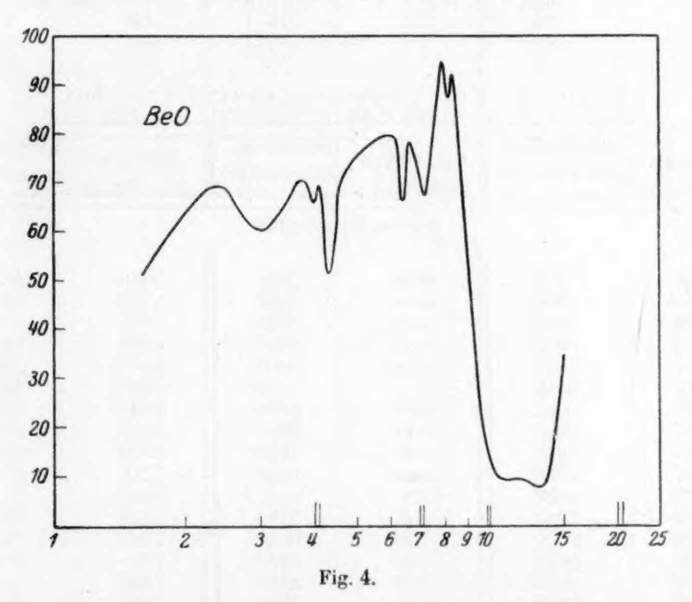


Fig. 4.

Nach Brester sollten bei diesen beiden Oxyden nur zwei aktive harmonische Schwingungen auftreten, tatsächlich werden aber bei beiden Substanzen je zwei anharmonische Schwingungen ν_1, ν_2 gefunden; ausserdem treten bei beiden Substanzen noch je eine neue Frequenz ν_3 auf, bei BeO auch mit Oberton und in Kombination. Ferner fallen beim BeO im kurzen Wellenlängengebiet mehrere Kombinationsmöglichkeiten zusammen. Eine in beiden Spektren an der Stelle des Kohlensäuremaximums auftretende Schwingung, die sich

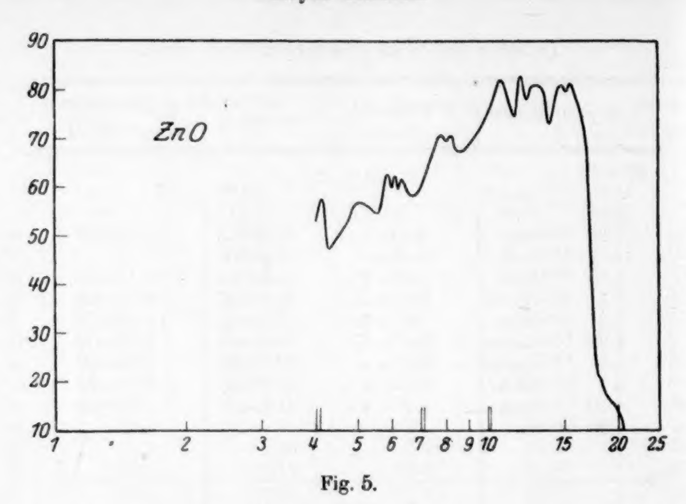


Fig. 5.

Tabelle 7. Durchlässigkeitskurve von *BeO*.

λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent
		Flussspatprisma			
1·62	51·8	4·90	74·8	7·10	61·0
1·80	59·4	5·01	77·2	7·17	60·0
1·96	61·2	5·11	76·4		
2·10	66·5	5·21	77·2	6·72	74·4
2·34	70·5	5·30	79·1	6·77	79·6
2·41	66·4			6·86	73·5
2·56	64·5	5·14	67·2	6·94	78·0
2·68	67·0	5·24	68·0	7·08	69·8
2·80	59·7	5·34	70·0	7·13	66·4
2·92	60·5	5·43	72·2	7·20	69·8
3·05	61·6	5·49	73·5	7·28	71·1
3·16	62·4	5·52	76·4	7·43	80·3
3·38	63·2	5·61	78·4	7·56	84·7
3·48	66·8	5·70	78·6	7·73	87·6
3·58	65·8	5·80	78·6	7·86	94·3
3·67	67·6	5·91	72·5	7·98	95·2
3·77	65·5	6·00	73·7	8·08	86·2
3·87	64·1	6·08	74·3	8·14	88·4
3·96	64·8	6·16	73·6	8·18	86·3
4·05	61·2	6·25	74·0	8·22	88·8
4·13	63·9	6·41	62·9	8·28	91·5
4·22	54·2	6·49	59·9	8·38	83·6
4·30	43·2	6·57	69·4	8·57	82·9
4·38	53·8	6·64	77·3	8·75	78·5
4·46	58·1	6·72	76·2	8·84	74·3
4·58	76·3	6·82	72·4	8·93	54·6
4·69	71·7	6·89	71·9	9·10	51·7
4·80	73·8	6·96	71·3		

Tabelle 7 (Fortsetzung).

λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent
		Steinsalzprisma			
5·95	56·4	8·47	80·5	11·89	9·5
6·08	66·5	8·61	76·0	12·11	9·5
6·15	71·0	8·76	72·5	12·39	9·1
6·37	73·0	9·02	60·2	12·62	9·4
6·58	71·5	9·28	42·5	12·90	8·1
6·77	68·4	9·53	30·1	13·08	7·7
6·96	68·0	9·77	19·8	13·39	8·0
7·30	75·8	9·99	16·3	13·65	9·8
7·50	84·7	10·23	10·2	13·79	10·7
7·67	88·0	10·51	8·8	14·13	15·4
7·82	90·0	10·78	10·6	14·36	20·1
7·79	84·4	11·04	9·8	14·58	22·8
8·03	86·1	11·40	9·2	14·80	32·2
8·11	82·4	11·65	9·4	15·02	35·7
8·33	81·4				

Tabelle 8. Durchlässigkeitskurve von ZnO.

λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent
		Flussspatprisma			
4·02	53·8	5·87	61·9	6·87	66·1
4·16	57·9	5·93	63·0	6·98	68·2
4·28	47·0	5·99	60·5	7·10	69·4
4·40	48·8	6·04	61·9	7·33	73·5
4·54	50·5	6·10	65·2	7·44	74·8
4·66	51·8	6·15	61·9	7·54	74·8
4·77	54·4	6·20	60·0	7·65	77·7
4·88	56·6	6·26	60·3	7·76	79·8
4·98	57·9	6·31	61·3	7·86	79·0
5·08	56·9	6·36	64·5	7·96	78·8
5·18	57·6			8·06	79·0
5·29	55·7	6·10	70·4	8·16	77·7
5·38	55·0	6·15	69·4	8·26	80·0
5·44	55·3	6·20	69·4	8·37	79·5
5·50	55·2	6·26	69·4	8·47	74·0
5·56	55·5	6·31	70·3	8·56	74·4
5·59	55·8	6·36	70·4	8·66	77·4
5·69	56·7	6·49	69·2	8·74	75·1
5·75	58·7	6·62	66·8	8·92	75·6
5·80	58·4	6·75	67·4		
		Steinsalzprisma			
7·97	70·6	10·12	80·9	12·12	86·3
8·19	73·4	10·29	77·9	12·30	82·3
8·40	69·2	10·47	83·0	12·48	83·9
8·61	69·3	10·62	85·8	12·67	85·3
8·82	70·4	10·78	85·8	12·85	79·4

Tabelle 8 (Fortsetzung).

λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent
		Steinsalzprisma			
9.02	70.4	10.94	84.5	13.02	84.4
9.21	70.5	11.15	80.4	13.22	84.8
9.40	75.1	11.35	80.6	13.40	85.7
9.59	75.7	11.55	78.3	13.62	84.2
9.78	75.8	11.76	81.8	13.83	83.5
9.96	77.4	11.88	86.2	14.20	82.1
		Sylvinprisma			
13.30	45.1	14.38	79.4	17.50	32.8
13.49	43.7	14.72	80.5	17.67	27.0
13.67	40.4	15.02	80.5	17.86	23.7
13.86	37.9	15.26	79.5	18.03	20.7
14.03	37.3	15.49	80.5	18.22	20.5
14.22	38.9	15.73	79.4	18.40	18.8
14.38	39.0	15.73	79.4	18.58	17.4
14.53	42.4	15.97	78.0	18.76	16.7
14.72	48.4	16.18	76.4	18.93	15.9
14.88	51.9	16.41	71.3	19.12	16.4
15.02	52.7	16.62	69.3	19.35	15.9
15.26	55.2	16.85	60.0	19.58	15.4
		17.06	54.9	19.80	14.6
13.30	71.8	17.27	45.3	20.02	13.5
13.67	76.0	17.47	34.2	20.24	12.5
14.03	78.2				

nicht in das allgemeine Schema einordnen lässt, dürfte darauf zurückzuführen sein, dass sich in dem Zeitintervall zwischen Emissions- und Absorbtionsmessung der Kohlensäuregehalt der Luft verändert hat.

Die beiden sehr nahe benachbarten Grundfrequenzen von *BeO* konnten nicht aufgelöst werden, da das Spektrum wegen der starken Absorption an der Stelle der Grundfrequenzen breit und verwischt ist. Eine eindeutige und präzise Feststellung könnte sich nur aus einer Untersuchung mit polarisiertem Licht an einem Einzelkristall ergeben. Die zwei Grundfrequenzen sind — nach Brester — als Schwingungen des Gitters parallel und senkrecht der c-Achse aufzufassen; bei der Anregung mit polarisiertem Licht, dessen Vektor einmal senkrecht und einmal parallel zu dieser Achse schwingt, müsste jeweils eine der Grundschwingungen mit Ober- und Kombinationsschwingungen verschwinden. Eine solche Untersuchung würde also die genaue Festlegung der Grundfrequenzen erlauben und eine Kontrolle über die Berechtigung des von uns gegebenen Frequenzenschemas ermöglichen. Speziell wäre es interessant zu wissen, welcher Schwingungsrichtung

die Frequenz ν_3 zuzuordnen ist. Leider war die Beschaffung von geeigneten Kristallen unmöglich.

Im Absorptionsspektrum von ZnO konnte bis 22 μ nur der Abfall der Grundfrequenzen gemessen werden, das Gebiet des Anstiegs war mit dem Prismenspektrometer nicht mehr erreichbar; die Lage der Grundfrequenzen liess sich also nicht ohne weiteres angeben. Aus unveröffentlichten Reflexionsmessungen von G. Laski im Gebiet von 22 bis 120 μ geht aber hervor, dass das Reflexionsvermögen von 30 bis 24 μ sehr stark ansteigt, während der ganze langwellige Bereich keine neue Eigenfrequenz aufweist. Aus der Zuordnung der Frequenzen bei 11·55 μ und 13·95 μ als $2\,\nu_1$ und $2\,\nu_2$ konnte man also mit Recht auf ν_1 und ν_2 als Grundschwingungen schliessen. Dass dabei die Reflexionsfrequenzen nicht ohne weiteres mit den Absorptionsfrequenzen identifiziert werden dürfen, ist klar. Ferner haftet den aus $2\,\nu_1$ und $2\,\nu_2$ berechneten Grundschwingungen eine gewisse Ungenauigkeit an, wegen der möglichen Verstimmung der Frequenz, d. h. Abweichung der Obertöne vom ganzen rationalen Vielfachen der Grundtöne. Eine genaue Festlegung der in diesem sonst schwer zugänglichen Gebiet liegenden Grundschwingungen kann auch hier nur an Kristalldünnschliffen mit einem Gitterspektrometer und polarisiertem Licht erfolgen.

Von den übrigen Oxyden der zweiten Gruppe des periodischen Systems wurden SrO und BaO wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften nicht gemessen; bei CdO und HgO fanden sich, wie zu erwarten, in dem untersuchten Gebiet schwache Andeutungen von Frequenzen, die vermutlich Oberschwingungen sind; die Grundschwingungen liegen im Gebiet jenseits 20 μ. Es ist beabsichtigt, auch diese Untersuchung mit der im Institut bereits fertiggestellten lichtstarken gitterspektrometrischen Anordnung fortzusetzen.

IV. Vergleich der optischen $\beta\nu$-Werte mit den aus anderen Materialkonstanten Berechneten.

Die Zuordnung der Frequenzen in Tabelle 2, 3 und 4 wurde auf Grund der Annahme gemacht, dass die langwelligsten Schwingungen auch wirklich Grundschwingungen sind. Eine Stütze für die Richtigkeit dieser Deutung bietet ein Vergleich der aus diesen Grundfrequenzen berechneten $\beta\nu$-Werte ($\beta = \frac{h}{k}$, h = Plancksches Wirkungsplantum, k = Boltzmannsche Konstante) mit den aus mechanischen und thermischen Daten Berechneten. Zum Vergleich wurden, soweit experimentelle Bestimmungen vorliegen, drei verschiedene Beziehungen benutzt.

1. Die Lindemannsche Schmelzpunktsformel [1])

$$\lambda = c M^{1/2} V^{1/3} T_s^{-1/2}.$$

Darin bedeuten: M das Atomgewicht, V das Molekularvolumen und T_s die Schmelztemperatur. Nach dem Vorgang von Rubens [2]) wird bei Verbindungen für M das reziproke Mittel aus den Reziprokwerten der Komponenten genommen. Die Konstante c ist aus den bekannten Daten von KCl errechnet worden. Die Formel ist aus der Vorstellung abgeleitet, dass beim Schmelzen die Atomamplituden von der Grössenordnung der Gitterabstände sind; obwohl sie als Dimensionsformel zu betrachten ist — eine Ableitung im Sinne der Gittertheorie lässt sich nicht erbringen — stehen die mit ihrer Hilfe berechneten $\beta\nu$-Werte erfahrungsgemäss in guter Übereinstimmung mit anderen Werten.

2. Die Madelungsche Kompressibilitätsformel [3])

$$\lambda = C x^{1/2} M^{1/3} \varrho^{1/6}.$$

Darin bedeuten: x die Kompressibilität, ϱ die Dichte und M (bei Elementen) das Atomgewicht. Bei Verbindungen wird M nach der folgenden Formel berechnet: $M = \frac{(M_1 \cdot M_2)^{3/2}}{(M_1 + M_2)^2}$. Die Konstante C ist aus den Werten von $NaCl$ berechnet.

Die Formel gibt einen Zusammenhang der elastischen Eigenschaften der Kristalle mit den Reststrahlfrequenzen; als kürzeste von allen möglichen Schwingungen wird diejenige genommen, deren halbe Wellenlänge gleich dem Abstand zweier Atome ist. Die so berechnete Maximalfrequenz wird der optischen Eigenfrequenz gleichgesetzt.

3. Die $\beta\nu$-Werte aus dem Verlauf der spezifischen Wärmen.

Die nach dieser Methode gewonnenen $\beta\nu$-Werte lassen sich nur bei solchen Substanzen mit den optischen vergleichen, bei denen sich der c_p-Verlauf durch eine einzige Debyefunktion darstellen lässt; diese Bedingung ist bei Verbindungen nur dann erfüllt, wenn die Atomgewichte der Komponenten nahezu gleich sind, da die Debyefunktion für ein homogenes isotropes Medium abgeleitet ist.

---

1) Lindemann, Physik. Zeitschr. **11**, 609 (1910). Der Zahlenwert der benutzten Konstanten ist $4{\cdot}20 \cdot 10^{12}$.

2) Rubens und v. Wartenberg, Berl. Ber. 1914, S. 169.

3) Madelung, Physik. Zeitschr. **11**, 898 (1910). Der Zahlenwert der benutzten Konstanten ist $1{\cdot}117 \cdot 10^{3}$.

Die zur Berechnung von $\beta\nu$ nach Formel (1) und (2) notwendigen Daten sind in Tabelle 9 zusammengestellt[1]).

Tabelle 9.

	BeO	*MgO*	*CaO*	*ZnO*
Molekulargewicht	25·1	40·32	56·07	81·37
Dichte	3·03	3·54	3·40	5·62
Struktur	hexagonal $a = 2{\cdot}694$ $c = 4{\cdot}392$	kubisch $a = 4{\cdot}203$	kubisch $a = 4{\cdot}790$	hexagonal $a = 3{\cdot}22$ $c = 5.16$
Schmelzpunkt in °C . .	2798	3073	2845	>1710
Kompressibilität	—	0·71	0·75*	0·77

Die Werte für die Dichten sind neueren Messungen von Fuchs[2]) und Spangenberg und Haase[3]) entnommen; ferner sind die aus den röntgenographischen Strukturbestimmungen ermittelten Werte berücksichtigt. Die Kompressibilitäten sind von Fuchs[4]) für *MgO* und *ZnO* gemessen; der mit einem Stern versehene Wert für *CaO* ist daraus nach dem Vorgang von Born und Gerlach[5]) extrapoliert worden. Die Angaben der Schmelzpunkte stammen von Ruff[6]) und Kanolt[7]).

Von den vorliegenden Messungen der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen [*BeO*[8]), *MgO*[9]) und *CaO*[10])] sind nur die Werte für *BeO* zum Vergleich heranzuziehen, da sich nur die spezifische Wärme dieses Oxydes durch eine einzige Debyefunktion darstellen lässt. Die spezifische Wärme von *ZnO*[11]) ist leider nur bei höheren Temperaturen gemessen worden.

Die folgende Tabelle 10 enthält eine Zusammenstellung der beobachteten und der aus den oben angeführten Beziehungen berechneten $\beta\nu$-Werte.

---

1) Die Kompressibilität von *BeO* und der genaue Schmelzpunkt von *ZnO* sind nicht bekannt.

2) Fuchs und Madelung, Ann. d. Physik **65**, 289 (1921).

3) Spangenberg und Haase, Naturw. **11**, 266 (1927).

4) Fuchs und Madelung, loc. cit. 2).

5) Born und Gerlach, Zeitschr. f. Physik **5**, 433 (1921).

6) Ruff, Zeitschr. f. anorg. Chemie **82**, 373 (1913).

7) Kanolt, Zeitschr f. anorg. Chemie **85**, 1 (1914).

8) Günther, Ann. d. Physik **51**, 828 (1916).

9) Günther, loc. cit. 7).

10) Nernst und Schwers, Berl. Ber. 1914, S. 355.

11) Magnus, Physik. Zeitschr. **14**, 5 (1913).

Tabelle 10.

	BeO	*MgO*	*CaO*	*ZnO*
Struktur	hexagonal	kubisch	kubisch	hexagonal
λ in μ	13·55*	14·2	22·1	25·3*
$\beta\nu$ beob.	1115	1028	659	597
$\beta\nu$ Lind.	1560	1141	894	—
$\beta\nu$ Madel.	—	749	712	648
$\beta\nu$ therm.	1010	—	—	—

Die mit einem Stern versehenen mittleren Wellenlängen von *BeO* und *ZnO* (Reihe 2) sind nach der Beziehung $\lambda^* = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$ berechnet worden. Die dritte Reihe enthält die aus den Messungen berechneten $\beta\nu$-Werte; die in der vierten Reihe, nach der Lindemannschen Formel berechneten, stimmen bei den kubischen Oxyden mit den beobachteten überein, soweit man dieses von einer Dimensionsformel verlangen kann; die grosse Abweichung beim *BeO* ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass für die hexagonale Substanz die gleiche Konstante (4·20) wie für die kubischen benutzt wurde. Die in der fünften Reihe aufgetragenen $\beta\nu$-Werte (nach Madelung) zeigen, abgesehen von *MgO*, eine befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten. Der einzige aus den theoretischen Daten ermittelte $\beta\nu$-Wert (von *BeO*) steht in guter Übereinstimmung mit dem optischen.

Nach den theoretischen Grundlagen lässt sich eine bessere Übereinstimmung zwischen dem Ergebnis der optischen Untersuchung und den aus anderen experimentellen Daten ermittelten Konstanten nicht erwarten.

V. Untersuchungen an Zaponlack[1]).

In der Ultrarottechnik spielt der Zaponlack eine gewisse Rolle; man kann leicht wenige μ dicke Häutchen aus ihm herstellen[2]), die schöne Interferenzfarben zeigen und so durchlässig sind, dass man sie als Fenster[3]), Substanzträger und Überzug hygroskopischer Stoffe benutzen kann. Diese vielseitige Verwendbarkeit macht eine genaue Kenntnis seines Durchlässigkeitsspektrums erwünscht. In Tabelle 11 ist eine Zusammenstellung der gefundenen Minima gegeben, Fig. 6 zeigt das gesamte Spektrum von 1 bis 22 μ; in der Tabelle 12 sind die experimentellen Zahlen mitgeteilt.

[1]) Es handelt sich bei allen Untersuchungen um das Präparat Z 116 der Anilinfabrik Wolfen bei Bitterfeld.

[2]) v. Angerer, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, Vieweg.

[3]) Czerny, Verh. d. D. Physik. Ges. 8 (1925).

Tabelle 11. **Durchlässigkeitsminima von Zaponlack.**

λ in μ	Intensität	ν beobachtet $\cdot 10^{-13}$
20·2	m.st.	0·148
14·2	schw.	0·211
13·35	m.st.	0·225
12·65	s.schw.	0·237
12·0	s.st.	0·250
11·22	s.schw.	0·267
10·92	schw.	0·275
10·72	s.schw.	0·279
9·85	st.	0·305
9·35	st.	0·321
8·40	schw.	0·357
7·85	s.st.	0·382
6·05	s.st.	0·496
3·30	st.	0·909

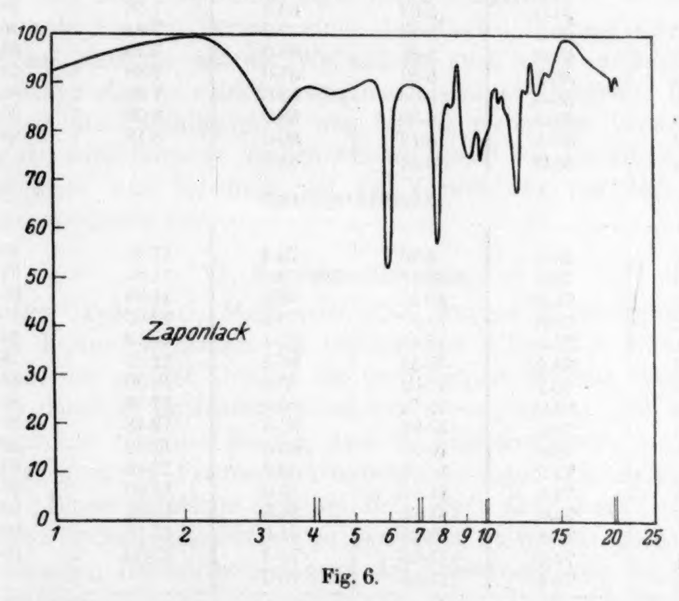


Fig. 6.

Eine eindeutige Zuordnung der gefundenen Frequenzen erscheint bei der Kompliziertheit der Substanz aussichtslos. Zaponlack besteht aus etwa 5% Nitrozellulose, 60% Amylacetat, 20% Amylalkohol und 15% Sprit; ausserdem enthält er gelegentlich Aceton und Kampfer. Es sind also mindestens die folgenden Gruppen von Schwingungen vorhanden: die Nitratschwingungen[1]) bei etwa 7·5 μ, 12 μ und 15 μ;

[1]) Schäfer und Schubert, Ann. d. Physik **55**, 577 (1918).

Tabelle 12. Durchlässigkeitkurve von Zaponlack.

λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent
Flussspatprisma.					
0·58	87·2	4·90	87·0	6·36	85·6
0·73	87·0	4·97	91·0	6·47	89·0
0·92	92·0	5·04	93·5	6·57	91·0
1·23	94·5	5·11	89·0	6·67	90·0
1·62	98·0	5·17	89·0	6·77	90·0
2·04	99·5	5·24	90·0	6·86	90·0
2·41	98·5	5·31	90·0	6·96	89·5
2·74	88·2	5·37	90·0	7·06	88·6
3·05	85·5	5·43	89·0	7·15	90·0
3·33	82·0	5·49	92·0	7·22	89·0
3·58	89·0	5·55	90·5	7·34	86·5
4·05	86·5	5·61	93·0	7·45	87·0
4·17	91·0	5·67	93·2	7·56	88·4
4·30	90·0	5·73	89·0	7·61	86·7
4·42	89·0	5·85	83·0	7·78	59·8
4·54	86·0	5·97	57·0	7·88	57·8
4·61	86·5	6·03	52·0	7·98	86·0
4·69	87·0	6·80	58·0	8·08	85·8
4·77	87·3	6·19	80·0	8·18	88·0
4·84	88·0	6·23	85·0		
Steinsalzprisma					
7·14	90·0	9·96	76·4	11·76	68·8
7·58	79·4	10·12	79·5	11·84	71·0
7·81	74·5	10·18	78·2	11·94	66·1
7·92	76·0	10·30	79·2	12·02	69·2
8·04	76·0	10·40	81·4	12·12	66·5
8·53	88·2	10·52	86·8	12·22	78·5
8·68	95·7	10·62	89·8	12·30	83·9
8·82	86·0	10·72	90·0	12·39	86·6
8·96	78·4	10·82	90·8	12·48	89·8
9·08	76·8	10·93	85·5	12·62	82·0
9·22	75·3	11·05	88·9	12·76	87·2
9·35	73·5	11·16	85·0	12·90	96·7
9·47	76·0	11·35	84·6	13·02	94·0
9·60	78·2	11·46	81·6	13·18	90·0
9·71	77·6	11·56	78·3	13·30	95·4
9·83	71·2	11·65	76·3		
Sylvinprisma					
11·25	81.1	13·11	83·9	14·71	92·8
11·47	77·6	13·30	87·8	14·87	93·4
11·68	66·4	13·49	89·9	15·02	94·4
11·91	72·8	13·68	90·8	15·26	94·6
12·12	69·8	13·87	88·8	15·50	95·4
12·33	70·5	14·02	87·5	15·72	97·4
12·53	73·8	14·22	88·4	15·97	92·8
12·73	78·4	14·38	88·8	16·18	94·3
12·93	81·2	14·54	88·2	16·40	94·2

Tabelle 12 (Fortsetzung).

λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent	λ in μ	Durchlässigkeit in Prozent
16·62	92·4	18·03	89·8	19·81	86·4
16·86	94·4	18·22	89·0	20·02	83·8
17·06	88·9	18·40	89·0	20·24	82·0
17·27	88·4	18·58	86·8	20·46	85·5
17·47	87·9	19·12	86·7	20·67	84·4
17·66	89·5	19·35	86·8	20·88	82·9
17·85	89·4	19·58	86·7		

CH-Schwingungen[1]) bei 3 und 6 μ; CH_2-Schwingungen[2]) bei 3·4 μ, 5·8 μ, 7·3 μ, 8·9 μ, 9·45 μ, 11·0 μ, 13·8 μ[3]). Da aber die hier angeführten Frequenzen je nach den übrigen Komponenten des Moleküls eine sehr beträchtliche Schwankungsbreite haben, bleibt ihre Zuordnung zu den beim Zaponlack gefundenen einigermassen willkürlich. Daher wurde auf den Versuch einer detaillierten Deutung verzichtet. Es fällt auf, dass die mit der Wellenlänge noch eben vergleichbaren Schichtdicken eine so starke Absorption (bis zu 50 %) haben. Immerhin nimmt die Durchlässigkeit, was für die technische Verwendung wichtig ist, nach längeren Wellen hin bedeutend zu. Im kurzwelligen Ultrarot muss man jedenfalls mit der Verwendung von Zaponlackhäutchen vorsichtig sein.

VI. Zusammenfassung.

1. Die Oxyde BeO, MgO, CaO, ZnO wurden in Absorption auf ultrarote Eigenschwingungen im Gebiete von 2 bis 22 μ untersucht. Die Oxyde der zweiten Gruppe des periodischen Systems erschienen für eine derartige Untersuchung besonders geeignet, da ihre starken Bindungskräfte vermuten liessen, dass die Eigenfrequenzen kurzwellig und den genauen Prismenspektrometermessungen zugänglich sein würden. Dieses bestätigte sich bei BeO, MgO, CaO, ZnO.

Einige Reflexionsmessungen an gepressten Pulvern ergaben wegen des schwachen Reflexionsvermögens der Substanzen nur die Grundschwingungen.

Es wurde eine Methode der Absorptionsmessungen an dünnen Pulverschichten, die zwischen Steinsalzplatten eingeschlossen waren, ausgearbeitet und das Durchlässigkeitsspektrum von BeO, MgO, CaO,

[1]) Coblentz, Investigations of Infra-Red Spectra, Publications Carnegie Institution Nr. 35.

[2]) Coblentz, loc. cit. [1]).

[3]) Dazu kommen noch gewisse Eigenfrequenzen der Acetat- und Alkoholgruppe.

ZnO untersucht; ausserdem wurde das Spektrum von dünnen Zaponlackhäutchen bestimmt.

2. Es ergaben sich bei allen Oxyden Abweichungen von den Voraussetzungen der Born-Bresterschen Systematik, nach der nur eine bzw. zwei Frequenzen auftreten dürften. Die untersuchten Gitter schwingen durchwegs anharmonisch.

3. Die regulären Kristalle *MgO* und *CaO* zeigen, ihrem einfachen Gittertypus gemäss, einfache Spektren. Bei *MgO* wurden die Grundfrequenzen ν (14·2 μ) und die Obertöne 2ν und 4ν gefunden, bei *CaO* die Grundfrequenz ν bei 22·05 μ; ausserdem wurde eine Oberschwingung 2ν bei *CaO* festgestellt.

Der Oberton 3ν fehlt bei *MgO* und *CaO*.

4. Die Kristalle *BeO* und *ZnO* haben ihrem nichtregulären Bau (hexagonal, Wurtzittyp) entsprechend, eine kompliziertere Struktur der Eigenschwingungsspektren. Die Ordnung beider Spektren nach Ober- und Kombinationstönen erfordert die Annahme von drei aktiven Grundschwingungen (ν_1, ν_2, ν_3). Es treten die Obertöne $2\nu_1$ und $2\nu_2$ explizit auf, $3\nu_1$ und $4\nu_1$, bzw. $3\nu_2$ und $4\nu_2$ aber nur in Kombination.

5. Die aus den optisch bestimmten Eigenfrequenzen entnommenen $\beta\nu$-Werte stehen in hinreichender Übereinstimmung mit den aus Schmelzpunkt, Kompressibilität und spezifischen Wärmen berechneten Werten von $\beta\nu$.

6. Als allgemeines Resultat ergibt sich, dass die Ultrarotanalyse eine geeignete Methode darstellt, um auf Einzelheiten im Feinbau der Kristalle (Asymmetrie- bzw. Polarisationseigenschaften) einzugehen.

Zum Schlusse der Arbeit möchte ich auch an dieser Stelle Fräulein Dr. G. Laski für die Anregung zu dieser Arbeit und ihr andauerndes, förderndes Interesse daran meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Faserstoffchemie, Herrn Professor R. O. Herzog, bin ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes und der Institutsmittel zu grösstem Dank verpflichtet.

Für Mittel und Apparate zur Durchführung dieser Arbeit ist ferner der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und dem Elektrophysikausschuss der Notgemeinschaft zu danken.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.

Einfluss der Korngrösse auf den Dissoziationsdruck fester Stoffe. II. Bleikarbonat.

Von

M. Centnerszwer und J. Krustinsons.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 12. 27.)

1. Die Dissoziationsdrucke des Bleikarbonats sind schon früher im hiesigen Laboratorium nach der dynamischen Methode im einfachen Apparat (ohne Kompensation) gemessen worden[1]. Es wurde damals gefunden, „dass amorphes Bleikarbonat bei etwas niederer Temperatur zu dissoziieren anfängt, als kristallinisches". Nachdem nun inzwischen an zwei Beispielen, nämlich am Silberkarbonat und Quecksilberoxyd, festgestellt werden konnte, dass die Dissoziationsdrucke fester Stoffe von der Korngrösse der untersuchten Präparate abhängen[2], haben wir versucht, die Theorie dieser Erscheinungen auch auf das Bleikarbonat auszudehnen, wozu neue und genaue Messungen an wohl definierten Präparaten notwendig waren.

2. Zu diesem Zweck wurde Bleikarbonat auf dreierlei Art dargestellt: 1. durch Fällung einer Auflösung von 145 g reinem Bleiacetat „Kahlbaum" in 1 Liter Wasser mittels eines schnellen CO_2-Stroms bei Zimmertemperatur in neutraler Lösung; 2. durch Fällung derselben Lösung nach vorhergehendem Ansäuern mit Essigsäure mittels eines schnellen CO_2-Stroms bei 40°; 3. durch Fällung derselben Lösung nach vorhergehendem Ansäuern mittels eines langsamen CO_2-Stroms bei 40°[3].

Alle drei Präparate wurden mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, bei 140° getrocknet und analysiert. Bleioxyd wurde nach dem Glühen des Präparats direkt gewogen, Kohlendioxyd durch Verdrängung mittels Salzsäure und Absorption nach Fresenius-Classen[4])

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 29 (1925).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 225 (1926); **130**, 187 (1927).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 29 (1925).

[4]) Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie **2**, 321. 6. Auflage, Leipzig-Wien 1913.

bestimmt, Wasser aus der Differenz berechnet. Die Analysenresultate lauten:

	Präparat I	Präparat II	Präparat III	Theorie
PbO	83·33 %	83·20 %	83·33 %	83·52 %
CO_2	16·10 %	16·54 %	16·45 %	16·48 %
H_2O	0·30 %	0·26 %	0·32 %	—
Summe	99·73 %	100·00 %	100·10 %	100·00 %

3. Über den **Habitus** und die **Korngrösse** der einzelnen Präparate gibt folgende Zusammenstellung Aufschluss.

Präparat	Maximale Korngrösse, Durchmesser in μ	Minimale Korngrösse, Durchmesser in μ	Mittlere Korngrösse, Durchmesser in μ	Bemerkungen
I	45	7·5	30	Körner von unbestimmter Form. Verschwommene Umrisse.
II	7·5	3·75	7·5	Kristallinische Körner, scharf umrissen.
III	30	3·75	15	Kristallinische Körner, scharf umrissen.

4. **Dissoziationsdrucke** aller drei Präparate wurden in unserem Apparat mit Kompensation nach der **dynamischen** Methode gemessen[1]). Da die Wiedervereinigung des Bleioxyds mit Kohlendioxyd nur äusserst langsam in der Nähe der Gleichgewichtstemperatur stattfindet, so haben wir für unsere Messungen nur die **Anfangs**tempera-

Dissoziationsspannungen des Bleikarbonats bei verschiedenen Temperaturen.

Präparat I und III		Präparat II	
Temperatur in Grad	Druck in mm	Temperatur in Grad	Druck in mm
255·5	366	269·5	338
260	457	275	429
267·5	596	279	550
269·5	656	283·5	670
270·8	790	285·5	825
271	844		

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 225 (1926).

uren der **Dissoziation** in Betracht gezogen. Zur Messung der Temperatur wurde ein mit Stickstoff gefülltes, in ganze Grade geteiltes Normalthermometer verwendet.

Präparat I und III ergaben identische Werte.

Graphisch ist die Abhängigkeit des Dissoziationsdrucks von der Temperatur in der Fig. 1 dargestellt, wobei als Abszissen die reziproken Werte der Temperatur $\left(\frac{1}{T}\right)$ und als Ordinaten die Logarithmen der Drucke ($\log p$) aufgetragen wurden. Die neuen Werte sind mit **Kreisen** bezeichnet, die alten, im Jahre 1925 gefundenen, weniger genauen Werte — mit **Kreuzen**.

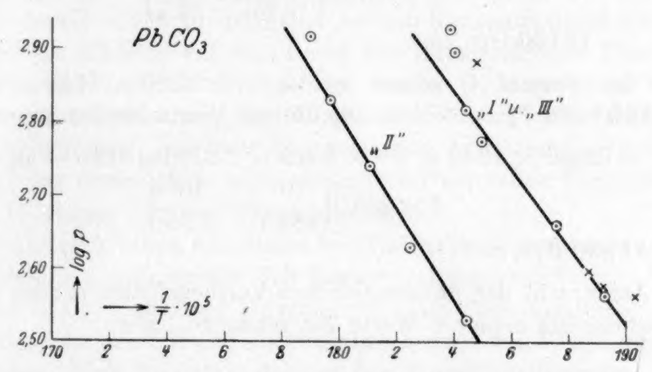


Fig. 1. Dissoziationskurven der verschiedenkörnigen Präparate des $PbCO_3$.

Wir erhalten für das mikrokristallinische Präparat I und das Präparat III die Gleichung:

$$\log p_1 = -\frac{8166}{4 \cdot 571\,T} + 1 \cdot 75 \log T + 6 \cdot 081, \tag{1}$$

für das kristallisierte Präparat II die Gleichung:

$$\log p_2 = -\frac{8427}{4 \cdot 571\,T} + 1 \cdot 75 \log T + 6 \cdot 081. \tag{2}$$

5. **Zur Berechnung der Oberflächenspannung** σ der festen Phase gegen Gas stehen uns zwei Gleichungen zur Verfügung. Die erste verwendet den Unterschied der Dissoziationsdrucke zweier Kristalle **bei gleicher Temperatur**:

$$\sigma' = \frac{RT\varrho \ln \frac{p_1}{p_2}}{2M\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)}. \tag{3}$$

Die zweite Gleichung verwendet den Unterschied der Dissoziationstemperaturen zweier Kristalle bei gleichbleibendem Partialdruck der Kohlensäure:

$$\sigma'' = \frac{\lambda \varrho (\ln T_2 - \ln T_1)}{2M\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)}. \tag{4}$$

Wir setzen ein in der Formel (3): $R = 8{\cdot}31 \times 10^7$; $T = 543°$; $\varrho = 6{\cdot}465$; $p_1 = 700$ mm; $p_2 = 346$ mm; $M = 266{\cdot}9$; $r_1 = 18{\cdot}75 \times 10^{-5}$ cm und $r_2 = 37{\cdot}5 \times 10^{-5}$ cm[1]). Wir erhalten dann

$$\sigma' = \frac{8{\cdot}31 \times 10^7 \times 543 \times 6{\cdot}465 \times 2{\cdot}303\,(\log 700 - \log 346)}{2 \times 266{\cdot}9\left(\frac{10^5}{18{\cdot}75} - \frac{10^5}{37{\cdot}5}\right)}$$

$$= \mathbf{72150}\ \text{Dyn/cm}^2.$$

In der Formel (4) setzen wir $\lambda = -22580 \times 41{\cdot}89 \times 10^6$ Erg; $T_1 = 543{\cdot}5°$ und $T_2 = 557{\cdot}5°$. Die übrigen Werte bleiben unverändert.

$$\sigma'' = \frac{-22580 \times 41{\cdot}89 \times 10^6 \times 6{\cdot}465 \times 2{\cdot}303\,(\log 543{\cdot}5 - \log 557{\cdot}5)}{2 \times 266{\cdot}9\left(\frac{10^5}{18{\cdot}75} - \frac{10^5}{37{\cdot}5}\right)}$$

$$= \mathbf{54\,590}\ \text{Dyn/cm}^2.$$

In Anbetracht der unvermeidlichen Versuchsfehler müssen wir die Übereinstimmung beider σ-Werte für genügend halten.

Zusammenfassung.

Nach verschiedenen Verfahren lassen sich Präparate des Bleikarbonats von verschiedener Korngrösse herstellen, welche sich durch den Wert ihrer Dissoziationsspannungen voneinander unterscheiden. Nach thermodynamischen Formeln lässt sich die Oberflächenspannung an der Grenze fest—gasförmig zu etwa 63000 Dyn/cm² berechnen.

[1]) Für r_1 und r_2 setzten wir die kleinsten Werte der Kristallradien, weil der Dissoziationsdruck durch die kleinsten Kristalle bestimmt wird.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Lettländischen Universität.

Die Aktivitätskoeffizienten wässeriger Salpetersäure.

Von

E. Abel, O. Redlich und B. v. Lengyel.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 12. 27.)

Die genaue Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten von wässerigen Salpetersäurelösungen in möglichst weitem Konzentrationsbereiche erwies sich im Hinblick auf eine Reihe von Untersuchungen erforderlich, die im hiesigen Institute durchgeführt werden. Als geeignete Methode kam bloss die Bestimmung der Gefriertemperaturen in Betracht, zumal Dampfspannungen[1]) nur über konzentrierten Salpetersäurelösungen mit hinlänglicher Genauigkeit messbar sind und reversible Konzentrationsketten überhaupt nicht in Frage kommen.

Wohl lagen schon eine Reihe von Gefrierpunktsbestimmungen vor: E. H. Loomis[2]) untersuchte den Konzentrationsbereich bis 0·2 norm., während H. C. Jones und Mitarbeiter[3]) einige Messungsreihen in weiterem Bereiche ausführten; ein Einzelwert rührt von Klein und Svanberg[4]) her. Eine Zusammenstellung der damals vorliegenden Angaben findet sich bei A. A. Noyes und K. G. Falk[5]). Da die meisten Daten aus einer Zeit stammen, zu welcher die Methodik der Gefrierpunktsbestimmungen noch nicht hinreichend entwickelt war, konnte ihnen nicht jene Zuverlässigkeit zugeschrieben werden, die wir benötigten. Im gleichen Sinne schreiben auch G. N. Lewis und M. Randall[6]) ihrer Berechnung des Aktivitätskoeffizienten von HNO_3 als „aus rohen Ge-

---

[1]) Dampfspannungen wurden gemessen von C. L. Burdick und E. S. Freed, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 526 (1921); W. C. Sproesser und G. B. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1784 (1921); A. Klemenc und A. Nagel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **155**, 257 (1926). Siehe auch G. B. Taylor, Journ. Ind. Eng. Chem. **17**, 634 (1925).

[2]) Wied. Ann. **60**, 532 (1897).

[3]) C. H. Jones und F. M. Getman, Amer. Chem. Journ. **27**, 433 (1902); C. H. Jones und J. N. Pearce, Amer. Chem. Journ. **38**, 731 (1907); Jones, Getman und Bassett, Hydrates, S. 96.

[4]) Medd. Nobelinst. **4**, 1 (1918) (zitiert nach Landolt-Börnstein).

[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1011 (1910).

[6]) „Thermodynamik", übersetzt von O. Redlich, Wien, J. Springer, 1927; Kap. XXVII, S. 311; Kap. XXXIX, S. 526.

frierpunktsbestimmungen stammend" nur näherungsweise Gültigkeit zu. Da überdies die Bedeutung der Salpetersäure eine möglichst genaue Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten wünschenswert erscheinen lässt, war ein willkommener Anlass zur Einrichtung einer Messanordnung gegeben, die Gefriertemperaturen mit hoher Präzision zu ermitteln erlaubt. Wir beabsichtigen, mit Hilfe unserer Anordnung eine Reihe von weiteren Untersuchungen vorzunehmen; auch sind wir zum Zwecke der Festlegung der Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten mit der Messung von Verdünnungswärmen und spezifischen Wärmen von Lösungen beschäftigt. Bei allen diesen Untersuchungen leitet uns mehr das Bestreben nach möglichst hoher Zuverlässigkeit als nach weiter Ausdehnung des Versuchsmaterials.

Unsere Messanordnung wurde auf die Untersuchung von Lösungen bis etwa 20% HNO_3 eingerichtet. Bei den verdünnten Lösungen erzielten wir eine Genauigkeit von mindestens 0·0002°, bei den höheren Konzentrationen liess sich der mittlere Fehler auf weniger als 0·1% vermindern.

Nach Abschluss unserer Arbeit wurden uns durch den Ergänzungsband zu den Landolt-Börnsteinschen Tabellen[1]) noch unveröffentlichte Messungen von W. A. Roth und A. Abel bekannt, mit denen sich die unserigen nicht ganz decken; über die Ursache der Abweichungen dieser gewiss sehr sorgfältig durchgeführten Messungen lässt sich naturgemäss erst dann eine Aussage machen, wenn genauere Mitteilungen vorliegen.

Messanordnung.

Die Grundlagen der modernen Präzisionskryoskopie sind von W. Nernst[2]) und H. Hausrath[3]), ferner von M. Roloff[4]) und H. Jahn[5]) geschaffen worden. Hausrath hat durch die Verwendung von Thermoelementen eine Steigerung der Empfindlichkeit auf das Zehn- bis Hundertfache gegenüber der Messung mit Quecksilberthermometer ermöglicht. Die von Nernst, Roloff und Jahn eingeführte Konzentrationsbestimmung durch nachträgliche Analyse bietet den doppelten Vorteil der Eliminierung aller Korrekturen für das ausgeschiedene Eis und vor allem

[1]) Berlin, J. Springer, 1927, S. 794. Siehe ferner Messungen von W. A. Roth und P. Luy, Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 1442.

[2]) W. Nernst und A. Hesse, Schmelz- und Siedepunkt, Braunschweig, 1893.

[3]) Ann. Phys. (4) **9**, 522 (1902).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 572 (1895).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 129 (1905); **59**, 31 (1907); siehe auch Th. W. Richards, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 291 (1903).

der Möglichkeit der Verwendung einer so grossen Eismenge, dass die Einstellung der Gefriertemperatur mit Sicherheit erreicht werden kann.

Auf dieser Grundlage hat L. H. Adams[1]) in einer ausgezeichneten Untersuchung das Messverfahren ausgearbeitet, dessen Grundzüge von allen späteren Forschern und auch von uns übernommen worden sind.

Apparat. Zwei verkupferte Dewargefässe *C* (Fig. 1; im folgenden wird das linke Gefäss Gefriergefäss, das rechte Vergleichsgefäss genannt) befanden sich in einer passend dimensionierten Blechkiste *B*. Diese Kiste liess sich aus einem wenig grösseren Behälter (in der Fig. 1 nicht besonders gezeichnet) herausheben; der letztere stand in der grossen Kiste *A*, die während des Versuches vollkommen mit gestossenem Eis gefüllt war. Das innere Gefäss *B* war oben durch einen Deckel wasserdicht verschlossen; dieser wurde an drei Stellen durchbohrt, in die Bohrungen wurden kleine Blechrohre eingelötet, in welche das Thermoelement *D*, das Rührrohr des Vergleichsgefässes und Rührer und Pipette *E* des Gefriergefässes eingesetzt werden konnten. Das Gefriergefäss schloss ein 7 cm dicker Kork *H* ab; auf die untere Fläche des Korkes war mit Bienenwachs eine 0·01 mm starke Goldfolie aufgekittet, zum Schutz vor der Einwirkung der Salpetersäure. Die Waschflaschen *G* dienten zur Sättigung der eingeführten Luft mit Wasserdampf. Das in die Druckluftleitung eingeschaltete T-Stück *J* hatte den Zweck, durch Öffnen und Schliessen des Gummischlauches *K* die Rührung periodisch wirken zu lassen.

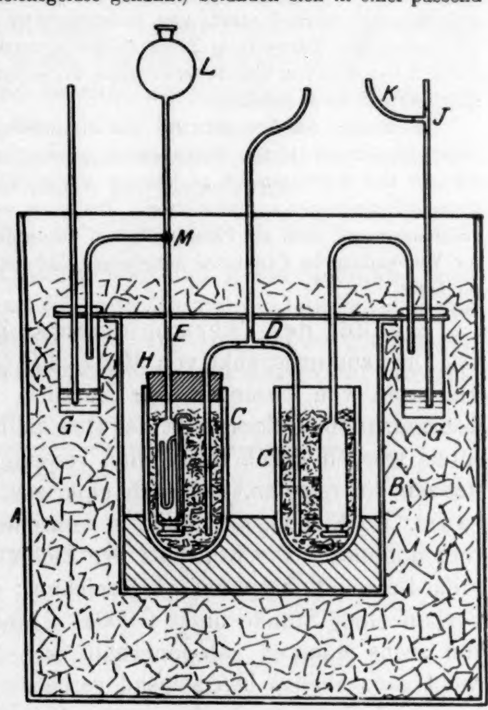


Fig. 1. Gefrierapparat. (1/12 nat. Gr.)

Thermoelement. Das Thermoelement wurde in Anlehnung an die Beschreibung von Adams gebaut. Es bestand aus 60 cm langen Stücken von Konstantandraht (0·4 mm) und Silberdraht (0·2 mm). Der Konstantandraht war doppelt mit Seide umsponnen und wurde auf Homogenität nach der Vorschrift von W. P. White[2]) geprüft. Der Silberdraht wurde mit Emaillack sorgfältig isoliert. Das Löten geschah mit Hilfe einer Mikroflamme von etwa 6—8 mm Länge, Lötmittel wurde nicht verwendet. Die Isolation der auf etwa 1·5 cm abisolierten Lötstellen verlangte die grösste Sorgfalt und Präzision. Die Lötstellen wurden mit einer benzolischen, schwefelhaltigen Gummilösung etwa zwanzigmal

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 481 (1915).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2292 (1914).

bestrichen und jedesmal bei 120° getrocknet. Dann folgte Umspinnung der einzelnen Lötstellen mit einem feinen Seidenfaden und endlich Eintauchen in eine Schellacklösung. Zum Schlusse wurden die Lötstellen zu einem Bündel vereinigt, dieses nochmals mit Schellack isoliert und während 24 Stunden bei 160° getrocknet.

Auf diese Weise stellten wir eine Thermosäule von 30 hintereinander geschalteten Einzelelmenten her. Die ganze Säule wurde in zwei Hälften mit je 15 Lötstellen geteilt, welche bei der Messung hintereinander geschaltet waren. Diese Einrichtung hat den Vorteil, dass man durch Einzelschaltung und Gegeneinanderschaltung der beiden Hälften eine gute Kontrolle über Kontakt- und Isolationsfehler gewinnt. Es erwies sich unbedingt notwendig, den Wärmestrom durch die Zuführungsleitungen auf ein Mindestmass herabzudrücken; aus diesem Grunde verwendeten wir verhältnismässig dünne (0·1 mm), emaillierte Kupferdrähte als Zuführung.

Die Zweige des fertiggelöteten und zusammengebundenen Elementes wurden in zwei Jenaer Glasröhren (10 mm Durchmesser) gesteckt. Um den Wärmeaustausch zwischen Element und Gefriergemisch zu fördern, waren an das Ende der Rohre zwei dünne, getriebene Platinkappen angeschmolzen[1]). Die Rohre wurden unten mit einem Kolophonium-Paraffingemisch, oben mit Paraffin-Vaselin ausgegossen. Das fertige Element wurde bis zur Verwendung im Exsikkator aufgehoben und auch später gegen Feuchtigkeit peinlichst geschützt.

Eichung des Thermoelements. Zur Eichung wurden verwendet: Umwandlungspunkt von $MnCl_2 . 4H_2O$[2]), von $Na_2SO_4 . 10H_2O$[3]), Gefrierpunkt von Lösungen von Mannit[4]), KCl[5]) und HCl[6]) bekannter Konzentration, Gefrierpunkt des Quecksilbers[7]). Salzsäure und Quecksilber wurden durch Destillation gereinigt, sonst dienten als Eichsubstanzen die reinsten, mehrfach umkristallisierten Präparate von Kahlbaum. Die Eichungen wurden in demselben Apparat wie die Messungen vorgenommen. Die Konstanz der Eichtemperatur war beim Natriumsulfat-Umwandlungspunkt ausgezeichnet; die Schwankung hielt sich im Verlauf einer Stunde unter 0·0004°. Eine Wiederholung nach Ablauf von sechs Monaten gab innerhalb 0·01 % (0·0003°) dasselbe Resultat. Nicht ganz ebenso befriedigend verhält sich, wie schon Richards bemerkte, infolge des geringen Betrages der Umwandlungswärme der Manganchlorür-Umwandlungspunkt; hier tritt bei derselben Anordnung ein Gang von 0·01° in der Stunde auf; die Genauigkeit der Messung

---

[1]) Den Hinweis auf diesen sehr nützlichen Kunstgriff verdanken wir Herrn Ph. Groß.

[2]) Th. W. Richards, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 313 (1908).

[3]) Th. W. Richards, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 463 (1903).

[4]) Mannit befolgt nach den Messungen von Adams (loc. cit.) und von R. E. Hall und W. T. Harkins (Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2668 [1916]) die Gesetze der verdünnten Lösung bis zu mindestens einigen Zehntel Mol im Liter.

[5]) A. C. D. Rivett, Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 543 (1912); L. H. Adams, loc. cit.

[6]) M. Randall und A. P. Vanselow, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2418 (1924).

[7]) Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Aufl., S. 323.

wird hierdurch praktisch nicht beeinflusst. Ungünstiger erweist sich, sofern man nicht besondere, komplizierte Massnahme treffen wollte, die Verwendung des Quecksilberschmelzpunktes; eine Schwankung von etwa 0·03° in der Stunde liess sich nicht vermeiden.

Die Eichungen mittels der Gefriertemperaturen wässeriger Lösungen erfolgten in der Art der später angeführten Messungen. Die Konzentrationen ermittelten wir bei Mannit und Kaliumchlorid interferometrisch, bei Salzsäure durch Titration mit Lauge. Infolge kleiner Unregelmässigkeiten, die das Interferometer zeigte, kommt den Mannit- und Kaliumchlorideichpunkten ein kleineres Gewicht zu, übrigens passen sie sich der Ausgleichsformel sehr gut an.

Den verschiedenen Eichmessungen schmiegt sich die durch die folgende Gleichung dargestellte Kurve befriedigend an:

$$t = 0{\cdot}8405\ E - 0{\cdot}902 \cdot 10^{-3}\ E^2 + 4{\cdot}49 \cdot 10^{-6}\ E^3; \tag{1}$$

hier ist t die Temperatur in Celsiusgraden und E die Spannung, ausgedrückt in Millivolt. Die nachfolgende Zusammenstellung gibt den Vergleich zwischen den aus dieser Gleichung an Hand der gemessenen Thermokräfte rückberechneten Temperaturen und den in der Literatur angeführten.

Eichsubstanz	Molarer Gehalt $\frac{\text{Mol}}{1000\ \text{g}\ H_2O}$	t (ber.)	t (Lit.)
Quecksilber . . .		—38·89	—38·89
KCl	1·1025	— 3·584	— 3·583
Mannit.	0·20912	— 0·3884	— 0·3884
HCl	0·10312	— 0·3633	— 0·3632
KCl	0·05837	— 0·2039	— 0·2040
Mannit	0·04850	— 0·0902	— 0·0901
Natriumsulfat. .		32·381	32·383
Manganchlorür .		58·32	58·09

Man erkennt, dass obige Gleichung die Eichpunkte innerhalb der Grenzen, in welchen sie definiert sind, und entsprechend der Präzision der Messtechnik befriedigend wiedergibt. Bloss der Manganchlorürpunkt lässt sich durch die zugrunde gelegte dreikonstantige Formel nicht mehr hinlänglich exakt darstellen, ein Umstand, der anderweitigen Erfahrungen über den Verlauf der Thermokraft Silber—Konstantan in grösseren Temperaturbereichen vollkommen entspricht, übrigens aber im Hinblick auf den Bereich unserer Messungen nicht von Bedeutung ist.

Rührung. Zur Rührung wurde Druckluft aus einer Wasserstrahlpumpe verwendet. Die Luft durchstrich zur Trocknung zwei mit Glasperlen und konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Türme, alsdann Natronkalk-, Ätzkali- und Calciumchloridrohre. Die so gereinigte Luft gelangte zur Vermeidung merklicher Wärmeeffekte (infolge Kondensation oder Verdampfung im Dewargefäss) in die auf 0° C gehaltenen Sättigungsgefässe G (Fig. 1). Für das Vergleichsgefäss genügte eine ganz einfache Rührvorrichtung; hier war ein Glasrohr mit einer pipettenförmigen Erweiterung eingesetzt, im welches Luft eingeleitet wurde. Der Gummischlauch der Abzweigung K wurde mit Hilfe eines Gewichtes periodisch geöffnet und geschlossen. Beim Öffnen stieg die Flüssigkeit bis zum Ausgleich der Niveaudifferenz in der Pipette hinauf, beim Schliessen wurde sie durch den eingeschaltenen Luftstrom wieder hinausgedrückt. Dadurch erzielte man doppelte Rührwirkung, einerseits durch das Ein- und Ausströmen des Wassers im Rührer, andererseits durch die aufsteigenden Luftblasen.

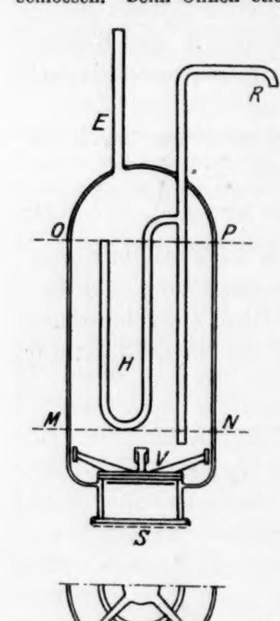


Fig. 2. Rührvorrichtung. (2/5 nat. Gr.)

Für das Lösungsgefäss genügte diese Art der Rührung nicht mehr, hier war ein wirksamerer Rührer erforderlich, dessen Konstruktion einige Schwierigkeiten bot. Zur Erzielung der insbesondere für höher konzentrierte Lösungen notwendigen guten Durchmischung unter Vermeidung erheblicher Reibungswärme soll die Rührung durch eine Pumpwirkung bewerkstelligt werden. Die Verwendung von vergoldetem Kupfer, welches bei Salzlösungen gute Dienste leistet (Adams), ist bei Salpetersäure natürlich von vornherein ausgeschlossen[1]). Massives Gold oder Platin ist, abgesehen von den hohen Kosten, wegen der mechanischen Eigenschaften dieser Metalle unvorteilhaft. Zu einem Schraubenrührer aus Glas (Randall und Vanselow) wollten wir nicht greifen, weil wir die hiermit verbundene Komplikation und vor allem die unvermeidliche Erhöhung des Wärmezuflusses von aussen zu vermeiden suchten. Die folgende, in Fig. 2 dargestellte automatische Pumpe leistete gute Dienste. Durch die Leitung E wird fortdauernd Luft in den Apparat geführt. Ist das Pipettengefäss gerade mit Lösung gefüllt, so schliesst sich das Ventil V und die Flüssigkeit wird durch das Steigrohr bei R in das Lösungsgefäss hinausgedrückt. Dies geht so lange vor sich, bis der Wasserspiegel bis zum Niveau MN gesunken ist. In diesem Augenblick wird das Heberrohr H ausgeblasen, so dass eine unmittelbare Verbindung mit der Atmosphäre hergestellt ist. Durch den hydrostatischen Druck wird nun das Ventil V geöffnet, die Lösung drängt in die Rührpipette bis zur Höhe OP nach. Nun ist das Heberrohr wieder verschlossen, das ganze Spiel beginnt von neuem. Durch eine Periode werden etwa 30 cm³ Lösung vom Boden in die obere Schicht gehoben; wenn man also auf 4—5 Perioden pro Minute einreguliert und etwa 450 cm³ Lösung im Gefäss hat, macht die ganze Flüssigkeit im Durchschnitt in 3 Minuten einen völligen Kreislauf durch. Erst diese Art der Rührung gewährleistete eine hinreichende

[1]) Siehe z. B. auch E. Cohen, A. L. Th. Moesveld und W. D. Heldermann, Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 142 (1924).

Durchmischung des Dewarinhaltes. Ein Platinsieb S schützte die Pipette vor Eindringen von Eis, eine für die Probenahme wesentliche Vorkehrung. Die Verwendung von Glaswolle bewährte sich nicht, offenbar infolge von Adsorptionserscheinungen.

Messung der Thermokraft. Die Messung erfolgte durch Kompensation, unter Verwendung von drei Präzisions-Stöpselwiderstandskästen (Siemens & Halske), die mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Widerstandskasten verglichen wurden; der Wert der abgelesenen Widerstände ist auf 0·02% sichergestellt. Als Nullinstrument diente ein Spiegelgalvanometer (S. & H.) mit einem inneren Widerstand von 50 Ω und einem aperiodischen Grenzwiderstand von 200 Ω. Die Empfindlichkeit der Ablesung betrug $0{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$ Volt für einen Millimeter bei einem Skalenabstand von 3 m (subjektive Ablesung).

Die Zimmertemperatur wurde vor und während der Messung konstant gehalten. Die Umschalter befanden sich, durch Watte thermisch isoliert, in kleinen Holzkästchen. Der Galvanometertaster war ganz aus Kupfer hergestellt. Das Galvanometer befand sich in einem doppelwandigen, mit Watte gefüllten Gehäuse. Die Galvanometerklemmen wiesen eine merkliche Thermokraft gegen Kupfer auf; es musste daher auf Gleichheit der Temperatur des Galvanometers und der unmittelbar anschliessenden Zuleitungsstücke geachtet werden; dies wurde dadurch erzielt, dass an die Galvanometerklemmen dünne Drähte angeschlossen wurden, die, mehrmals über ein Glimmerplättchen gewickelt, unter Zwischenlage von Glimmer an den Galvanometerkörper angepresst waren.

Die Eliminierung der noch verbleibenden parasitischen elektromotorischen Kräfte (höchstens $0{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ Volt) wurde durch einen Whiteschen Kompensationsschalter[1]) (eliminating switch) bewirkt. Das Prinzip dieses Schalters besteht darin, dass der Akkumulator, welcher den Kompensationsstrom liefert, ausgeschaltet und gleichzeitig an Stelle des Thermoelements ein thermokraftfreier Widerstand (Kupferdrahtspule, im Widerstand ungefähr gleich dem des Thermoelements) eingefügt wird; dann zeigt das Galvanometer (bei gleichbleibender Empfindlichkeit) nur mehr die parasitischen Thermokräfte an, dieser Ausschlag ist also als Nullpunkt zu verwenden. Die vollkommene Eliminierung aller schädlichen elektromotorischen Kräfte wurde überdies noch durch gleichzeitige Kommutierung aller drei Stromquellen (Akkumulator, Normalelement, Thermoelement) kontrolliert.

[1]) W. P. White, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1859 (1914).

Die ganze Messanordnung war nach White[1]) gegen äussere Störungen durch Messingplatten abgeschirmt, die untereinander leitend verbunden waren.

Versuchsdurchführung.

Substanzen. Die zu den Versuchen verwendete Salpetersäure war ein Mercksches Präparat pro analysi, welches vor Gebrauch im Vakuum zweimal destilliert worden war. Das verwendete Wasser war doppelt destilliert, gewonnen durch Destillation des gewöhnlichen destillierten Wassers in einem aus Jenaer Glas bestehenden Apparat. Seine Leitfähigkeit wurde stets kontrolliert, sie schwankte zwischen 1·0 und $3{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ rez. Ω.

Das Eis wurde aus diesem Wasser durch Ausfrieren in einem Jenenser Becherglas hergestellt. Nach Stossen, Mischen mit Wasser und Einfüllen stieg die Leitfähigkeit (gemessen am aufgeschmolzenen Eis) bis auf 1·0 bis $2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ rez. Ω, welche Steigerung auf unvermeidliche Verunreinigungen durch die Atmosphäre zurückzuführen ist.

Analyse. Im Hinblick auf die Fehlergrenzen unserer Temperaturmessung musste für Lösungen über 0·1 Mol im Liter eine Genauigkeit von einigen Hundertstel Prozent, für verdünntere Lösungen eine Genauigkeit von einigen Hunderttausendstel Mol im Liter erreicht werden. Diese Anforderungen liessen sich durch sorgfältige Wägetitration mit Lauge und Phenolphthalein als Indikator erfüllen. Mit den zur Titerstellung verwendeten Bikarbonatpräparaten von Kahlbaum und Merck ergaben sich Differenzen von etwa 0·1%; es wurde daher ein Kahlbaumsches Präparat zweimal im Kohlensäurestrom umkristallisiert, die Differenz zwischen der ersten und zweiten Umkristallisation betrug nur mehr 0·02%; das doppelt umkristallisierte Produkt diente als Ursubstanz. Zur Kontrolle wurde die Titerlauge auf destillierte Salzsäure gestellt, deren Gehalt als $AgCl$ gravimetrisch bestimmt war. Als zweite Kontrolle verwendeten wir die Methode von Kolthoff[2]) mit Kaliumbijodat (Kahlbaum p. a., einmal umkristallisiert) als Ursubstanz. Der Grad der Übereinstimmung erhellt aus folgender Zusammenstellung:

Ursubstanz	HCl	Na_2CO_3	$KH(JO_3)_2$
gefundener Laugentiter	0·10775	0·10780	0·10780
	0·10775		0·10783

Durch diese Bestimmungen kann der Titer als auf einige Hundertstel Prozent festgelegt gelten. Die Wägungen der Ursubstanzen sind auf Vakuum korrigiert.

Versuchsgang. Die beiden Dewargefässe wurden mit 300 bis 400 g Eis (im Porzellanmörser fein gestossen) und 300 bis 400 g auf 0° C abgekühltem Wasser beschickt, das Blechgefäss verschlossen und die äussere Kiste so weit mit gestossenem Eis gefüllt, dass das Gefäss vollkommen versenkt war. Nach einstündigem Rühren wurde das System nachtsüber zum Temperaturausgleich sich selbst überlassen.

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2011, 2480 (1914).

2) Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2799 (1926).

Die eigentlichen Messungen wurden am nächsten Morgen begonnen. Nach Einschalten der Rührung wurde die Konstanz der Thermokraft abgewartet. Der Ausschlag betrug höchstens 0·2 mm, entsprechend einer Temperaturdifferenz von 0·0001°. In der derart angezeigten Temperaturdifferenz zwischen den beiden Dewargefässen sind sämtliche Ungleichmässigkeiten des Materials und alle aus der Messanordnung herrührenden Fehler enthalten. Dieser Nullausschlag wurde von den jeweiligen Ablesungen als Korrektur abgezogen. Gleichzeitig wurde in einer aus dem Lösungsgefäss entnommenen Probe die Leitfähigkeit kontrolliert. Zur Beschickung des Lösungsgefässes mit Salpetersäure wurde die ungefähr berechnete Menge konzentrierter HNO_3 in die Kugel L über der Rührpipette (Fig. 1) eingefüllt und durch geeignete Einstellung des Dreiweghahnes M ins Gefäss eingelassen; sodann wurde die Rührpipette durch passendes Saugen und Drücken mit Lösung aus dem Dewargefäss ausgespült. In der Regel tritt nach Verlauf von etwa 20 Minuten Temperaturkonstanz innerhalb der gewünschten Grenzen ein. Bei den verdünntesten Lösungen war innerhalb der Ablesegenauigkeit (0·2 mm = $0{\cdot}14^{-6}$ Volt = 0·00012°) durch Stunden kein Gang festzustellen, bei mässig konzentrierten trat ein Gang auf, der jedoch erst im Verlauf etwa einer Stunde die gesteckte Fehlergrenze (0·1 %) erreichte und sich wesentlich unter dem beispielsweise von Adams angegebenen Betrag (0·001° in der Stunde bei 0·3° Temperaturdifferenz) hielt. Bei den konzentriertesten Lösungen war natürlich eine derartige Temperaturkonstanz nicht zu erreichen; hier setzte das rasche Ansteigen des Ganges mit zunehmender Konzentration (0·1 % in 5 Minuten bei einer Gefriertemperatur von — 16° C) den Messungen eine Grenze. Die den Gang bewirkende Wärmezuleitung aus der auf 0° C befindlichen Umgebung ist, wie eine einfache Überschlagsrechnung zeigt, etwa zur Hälfte den Drähten des Thermoelements, etwa zur Hälfte der Wandung des Dewargefässes zuzuschreiben; die Bearbeitung eines noch höheren Konzentrationsbereiches erfordert eine entsprechende Abänderung der Versuchsanordnung, die zur Zeit in Ausführung ist.

Nach zweimaliger Probeentnahme ging man zu einer höheren Konzentration über; eine Messungsreihe umfasste zwei bis vier Konzentrationsstufen.

Empfindlichkeit und Korrekturen. Bei der verwendeten Anordnung konnten 0·2 mm der Skala mit Sicherheit abgelesen werden, entsprechend einer Spannung von $0{\cdot}14 \cdot 10^{-6}$ Volt oder, da eine Temperaturdifferenz von 1° C eine Thermokraft von $0{\cdot}04 \cdot 10^{-3}$ Volt für jede

der 30 Lötstellen hervorruft, entsprechend einer Temperaturdifferenz von $0.12 \cdot 10^{-3}$ ° C.

Die Löslichkeit der Luft in Salpetersäure und ihre Abhängigkeit von der Säurekonzentration bedingen grundsätzlich keinen Fehler, sofern man (wie das bei uns der Fall war) für Luftsättigung bei der Messung sorgt und das Ergebnis folgerichtig auf luftgesättigte Lösungen bezieht. Praktisch ist die bei Berücksichtigung der Luftlöslichkeit in die Rechnung eingehende Veränderung des Molenbruches (die Summe der Molzahlen erhöht sich um den molaren Gehalt an Luft), sowie die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Luft in reinem Wasser belanglos. Umrechnung der Ergebnisse auf luftfreie Lösungen setzt allerdings die Kenntnis der Abhängigkeit der Luftlöslichkeit vom HNO_3-Gehalt voraus.

Die durch die gefundene Leitfähigkeit angezeigten Verunreinigungen des Lösungswassers, wesentlich Kohlensäure aus der Luft, bedingen eine Unsicherheit in der Temperaturbestimmung, die keinesfalls 0.0001° C erreicht.

Ergebnisse.

In Tabelle 1 sind angeführt: Der molare Gehalt m an HNO_3, die gemessene Thermokraft E, ausgedrückt in Millivolt, die hieraus nach Formel (1) berechnete Gefrierpunktserniedrigung $\vartheta = -t$. Mit $\bar{\vartheta}$ sind die ausgeglichenen Werte für die Gefrierpunktserniedrigung bezeichnet, wie sie sich nach den später zu schildernden Methoden ergeben. Für kleine Konzentrationen ist der in der vorletzten Spalte aufgenommene absolute Fehler belangvoll, für höhere Konzentrationen der relative Fehler (letzte Spalte).

Tabelle 1.

Molarer Gehalt $m \frac{\text{Mol}}{1000\text{ g } H_2O}$	Thermokraft $-E$ Millivolt	Gefriertemperatur		$\vartheta - \bar{\vartheta}$ °C · 10^4	$\frac{\vartheta - \bar{\vartheta}}{\vartheta}$ Prozent
		gemessen ϑ °C	ausgeglichen $\bar{\vartheta}$ °C		
0.00526	0.0230_7	0.0194	0.0191	3	—
0.00528	0.0230_7	0.0194	0.0192	2	—
0.00777	0.0335_0	0.0282	0.0281	1	—
0.00788	0.0338_1	0.0284	0.0285	−1	—
0.01402	0.0601_4	0.0506	0.0503	3	—
0.01404	0.0601_4	0.0506	0.0503	3	—
0.01566	0.0665_6	0.0559	0.0561	−2	—
0.01566	0.0666_3	0.0560	0.0562	−2	—
0.02289	0.0970_7	0.0816	0.0815	1	—
0.02301	0.0970_7	0.0816	0.0819	−3	—
0.02869	0.1214_1	0.1020	0.1017	3	—
0.02882	0.1214_1	0.1020	0.1022	−2	—
0.03784	0.1592_4	0.1338	0.1336	2	—
0.04605	0.1926_2	0.1619	0.1621	−2	—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Molarer Gehalt m $\frac{\text{Mol}}{1000\text{ g } H_2O}$	Thermokraft $-E$ Millivolt	Gefriertemperatur gemessen ϑ °C	Gefriertemperatur ausgeglichen $\bar{\vartheta}$ °C	$\vartheta - \bar{\vartheta}$ °C · 10^4	$\frac{\vartheta - \bar{\vartheta}}{\vartheta}$ Prozent
0·10090	0·4188	0·3522	0·3526	—4	—
0·10923	0·4535	0·3814	0·3813	1	0·02
0·10933	0·4542	0·3820	0·3817	3	0·08
0·16122	0·6666	0·5606	0·5605	1	0·02
0·16150	0·6676	0·5615	0·5614	1	0·02
0·26601	$1·095_8$	0·9222	0·9219	—	0·03
0·34296	$1·413_2$	$1·189_6$	$1·190_4$	—	—0·07
0·34887	$1·440_8$	$1·212_7$	$1·211_3$	—	0·11
0·34927	$1·442_0$	$1·213_8$	$1·212_8$	—	0·08
0·36413	$1·501_3$	$1·263_9$	$1·265_0$	—	—0·09
0·36418	$1·502_2$	$1·264_6$	$1·265_2$	—	—0·05
0·36408	$1·502_7$	$1·265_0$	$1·264_7$	—	0·02
0·39968	$1·651_8$	$1·390_7$	$1·390_9$	—	—0·01
0·63212	$2·644_1$	$2·228_8$	$2·228_8$	—	0·00
1·0679	4·582	3·870	3·867	—	0·08
1·2086	5·224	4·416	4·419	—	—0·07
1·6819	7·500	6·356	6·349	—	0·11
1·8129	8·140	6·903	6·907	—	—0·06
1·8297	8·229	6·979	6·979	—	0·00
2·2090	$10·18_7$	8·659	8·656	—	0·03
2·3634	$11·00_8$	9·366	9·363	—	0·03
2·7410	$13·06_8$	$11·14_7$	$11·15_2$	—	—0·04
3·0847	$15·05_6$	$12·86_6$	$12·85_8$	—	0·06
3·5744	17·97	15·43	15·41	—	0·12
3·6112	18·18	$15·60_5$	15·61	—	—0·04
3·6513	18·43	15·83	15·83	—	0·01
4·009	20·67	$17·79_5$	17·82	—	—0·14

Berechnung der Aktivität[1]). Bedeutet a_s die Aktivität des Eises, $\varDelta H$ die Änderung des Wärmeinhalts (der Gibbsschen Wärmefunktion) für den Vorgang

$$H_2O \text{ (flüssig)} = H_2O \text{ (fest)},$$

so ist

$$\frac{d \ln a_s}{dT} = -\frac{\varDelta H}{R T^2}. \tag{2}$$

Tabelle 2.

$\frac{\text{Mol}}{1000\text{g Lösung}}$	Gefrierpunkt in Grad	1000 g Eis enthalten höchstens Mol HNO_3
1·80	— 9	0·00048
3·50	—21	0·00083
6·16	—36	0·07

[1]) Das Rechenverfahren schliesst sich dem der „Thermodynamik" von Lewis und Randall an. Wir sind uns bewusst, hierbei von der üblichen Bezeichnungsweise teilweise abzuweichen, doch scheinen uns die Vorteile, die eine konsequente Einhaltung eines auf thermodynamisch-chemische Rechnungen zurechtgeschnittenen Systems mit sich bringt, über die unvermeidlichen Nachteile einer Bezeichnungsänderung zu überwiegen.

Messungen und Berechnungen werden wesentlich durch den Umstand vereinfacht, dass HNO_3 innerhalb des bearbeiteten Konzentrationsbereiches praktisch in Eis nicht löslich ist. Hierüber wurden besondere Vorversuche angestellt. Aus Salpetersäurelösungen ausgefrorenes Eis wurde rasch abfiltriert, mit eiskaltem Wasser gewaschen, gewogen und mit Lauge titriert. Da es nur auf Höchstwerte der Löslichkeit im Eis ankam, wurde auf vollkommene Abtrennung der Lösung kein allzu grosses Gewicht gelegt. Der Verteilungskoeffizient für Salpetersäure zwischen Wasser und Eis beträgt nach diesen Handversuchen (Tabelle 2) in dem in Betracht kommenden Gebiete (bis 4 Mol) höchstens 0·0002. Die Berücksichtigung einer etwaigen Löslichkeit von HNO_3 in Eis ist also nicht erforderlich.

In Gleichung (2) ist einzuführen:

$$\left.\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_\Theta - \vartheta \Delta C_p, \\ T &= \Theta - \vartheta, \\ \Delta C_p &= \Delta \Gamma_\Theta - \vartheta \Delta \Gamma_1 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

ΔH ist die negativ genommene Schmelzwärme, Θ die absolute Schmelztemperatur des Eises, ΔC_p die Änderung der Wärmekapazität beim Übergang eines Mols H_2O aus der flüssigen in die Eisphase, $\Delta\Gamma_\Theta$ und $\Delta\Gamma_1$ sind die ersten beiden Koeffizienten in der Entwicklung von ΔC_p nach ϑ. Wir entwickeln nach $\frac{\vartheta}{\Theta}$ als einer kleinen Grösse und erhalten

$$\left.\begin{aligned} d \ln a_s &= \frac{\Delta H_\Theta - \vartheta \Delta \Gamma_\Theta + \vartheta^2 \Delta \Gamma_1 - \cdots}{R(\Theta - \vartheta)^2} d\vartheta \\ &= \frac{d\vartheta}{R\Theta^2}\left[\Delta H_\Theta + \left(\frac{2\Delta H_\Theta}{\Theta} - \Delta\Gamma_\Theta\right)\vartheta \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{3\Delta H_\Theta}{\Theta_2} - \frac{2\Delta\Gamma_\Theta}{\Theta} + \Delta\Gamma_1\right)\vartheta^2 + \cdots\right]; \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

die Integration ergibt unter Berücksichtigung der Definition des Normalzustandes ($a_s = 1$; $\vartheta = 0$):

$$\left.\begin{aligned} \ln a_s &= \frac{1}{R\Theta^2}\left[\Delta H_\Theta \vartheta + \left(\frac{\Delta H_\Theta}{\Theta} - \frac{\Delta\Gamma_\Theta}{2}\right)\vartheta^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\Delta H_\Theta}{\Theta^2} - \frac{2\Delta\Gamma_\Theta}{3\Theta} + \frac{\Delta\Gamma_1}{3}\right)\vartheta^3 + \cdots\right]. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

An Zahlenwerten führen wir ein[1]):

$$\Theta = 273{\cdot}2\,^{2)}.$$

---

[1]) In Anbetracht der hohen Konzentrationen, bis zu welchen sich unsere Messungen erstrecken, erschien eine neuerliche kritische Sichtung der einzuführenden Zahlenwerte notwendig.

[2]) F. Henning und W. Heuse, Zeitschr. f. Physik **5**, 285, (1921); F. Henning, Zeitschr. f. Physik **6**, 69 (1921).

$$\Delta H_\theta = -1437 \text{ cal}$$ [1].

$$c_p\,(\text{Eis}) = 18{\cdot}01\,(0{\cdot}485 + 0{\cdot}914 \cdot 10^{-3}\,\vartheta - 5{\cdot}46 \cdot 10^{-6}\,\vartheta^2)$$ [2].

$$c_p\,(\text{Wasser}) = 18{\cdot}01\,(1{\cdot}00671 - 0{\cdot}6 \cdot 10^{-3}\,\vartheta + 4{\cdot}4 \cdot 10^{-6}\,\vartheta^2)$$ [3].

$$\Delta C_p = -9{\cdot}40 - 0{\cdot}027\,\vartheta.$$

$$R = 1{\cdot}986.$$

Hiernach ergibt sich aus Gleichung (5)

$$\ln a_s = -9{\cdot}694 \cdot 10^{-3}\,\vartheta\,(1 + 0{\cdot}390 \cdot 10^{-3}\,\vartheta - 8{\cdot}8 \cdot 10^{-6}\,\vartheta^2). \tag{6}$$

Bedeutet a_1 die Aktivität des Wassers in der Lösung, so gilt für die Temperatur ϑ

$$a_1 = a_s; \tag{7}$$

die Aktivität a_2 der Salpetersäure berechnet sich aus der Aktivität des Wassers nach der Gibbs-Duhem-Margulesschen Differentialgleichung

$$N_1\, d \ln a_1 + N_2\, d \ln a_2 = 0,$$

wo N_1 und N_2 die Molenbrüche bedeuten. Aus den Gleichungen (6) und (7) folgt, sofern die Verdünnungswärme und mithin die Temperaturabhängigkeit von a_1 unberücksichtigt bleibt,

$$d \ln a_2 = -\frac{1000}{18{\cdot}01} \cdot \frac{d \ln a_1}{m} = \frac{d\vartheta}{1{\cdot}858\, m}\,(1 + 0{\cdot}780 \cdot 10^{-3}\,\vartheta - 26{\cdot}4 \cdot 10^{-6}\,\vartheta^2). \tag{8}$$

Die Debye-Hückelsche Theorie der Elektrolyte. Als Grenzgesetz für Elektrolyte vom Typus der Salpetersäure gilt nach der Debye-Hückelschen Theorie bei 0° C für den osmotischen Koeffizienten j [4])

$$j = 1 - \frac{\vartheta}{2 \cdot 1{\cdot}858\, m} = 2{\cdot}303\, \frac{0{\cdot}486}{3} \sqrt{m} = 0{\cdot}373 \sqrt{m}. \tag{9}$$

Tragen wir also nach M. Randall[5]) die Funktion $\frac{j}{m^{1/2}}$ gegen $m^{1/2}$ auf, so muss sich als Grenzwert für $m = 0$ der Wert 0·373 ergeben. Fig. 3 zeigt, dass diese Forderung innerhalb der Messgenauigkeit gut erfüllt ist. Es liegt an der Art der Darstellung, dass in dieser Zeichnung die Fehler bei kleinen Konzentrationen ausserordentlich stark vergrössert werden; zu beiden Seiten der ausgeglichenen Kurve sind

---

[1]) A. W. Smith, Phys. Rev. **16**, 383 (1903); **17**, 193 (1903); W. A. Roth, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 441 (1908); Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 100 (1912); Dickinson und Osborne, Bull. Bur. of Stand. **12**, 49 (1915).

[2]) O. Maass und L. J. Waldbauer, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1 (1925).

[3]) A. Cotty, Ann. Chim. Phys. (8) **24**, 282 (1911).

[4]) Siehe z. B. Lewis und Randall, „Thermodynamik", Zusatzkapitel XXVIIIa der deutschen Ausgabe, S. 346.

[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2512 (1926).

die Werte von ϑ für Abweichungen um 0·0002° C durch gestrichelte Linien angezeigt. Wenn auch zur Prüfung der Debyeschen Theorie die Gefrierpunktsmethode aus experimentellen Gründen nicht gerade den besten Weg darstellt, entnimmt man der Kurve, dass die vorliegenden Messungen mit dieser Theorie vorzüglich vereinbar sind. In Hinblick auf den Bau der Funktion j geht hervor, dass auch die Bedingung $\lim \frac{\vartheta}{m} = 2 \cdot 1{\cdot}858$ durch die Messungen erfüllt wird (vgl. im übrigen Fig. 4). Für die Integration der Gleichung (8) wird dem Gesagten zufolge die Extrapolation nach Debye und Hückel gemäss Fig. 3 zu verwerten sein.

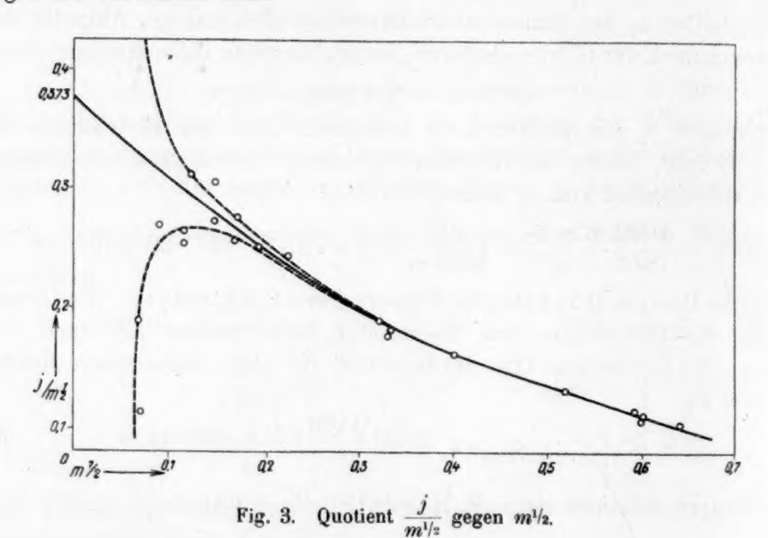


Fig. 3. Quotient $\frac{j}{m^{1/2}}$ gegen $m^{1/2}$.

Rechenformeln. Aus der Definition des osmotischen Koeffizienten j, der des (stöchiometrischen) Aktivitätskoeffizienten γ und der Gleichung (8) folgt:

$$dj = -\frac{d\vartheta}{2 \cdot 1{\cdot}858\, m} + \frac{\vartheta}{2 \cdot 1{\cdot}858\, m}\, d \ln m, \tag{10}$$

$$d \ln \gamma = \frac{1}{2}\, d \ln a_2 - d \ln m, \tag{11}$$

$$\left.\begin{aligned} d \ln \gamma = {} & -dj - \left(1 - \frac{\vartheta}{2 \cdot 1{\cdot}858\, m}\right) d \ln m \\ & + \frac{0{\cdot}780 \cdot 10^{-3}\, \vartheta - 26{\cdot}4 \cdot 10^{-6}\, \vartheta^2}{2 \cdot 1{\cdot}858\, m}\, d\vartheta, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

$$\log\gamma = -\frac{j}{2.303} - \frac{2}{2.303}\int_0^{m^{1/2}} j\,\frac{dm^{1/2}}{m^{1/2}} + 91.1\cdot10^{-6}\int_0^{\vartheta}(1-0.0339\,\vartheta)\,\frac{\vartheta\,d\vartheta}{m}\cdot \qquad (13)$$

Der Vorteil dieses scheinbaren Umweges liegt darin, dass zur Erzielung eines genauen Resultates nur der bequem zu berechnende erste Summand mit höherer Präzision berechnet werden muss, während die beiden Integrale keinen grossen Einfluss auf das Resultat ausüben, so dass zu deren Berechnung eine mässige Genauigkeit vollkommen hinreicht. Der Übergang zu $m^{1/2}$ als Integrationsvariabeln im zweiten Summanden empfiehlt sich deshalb, weil j noch bei mässigen Verdünnungen eine lineare Funktion von $m^{1/2}$ ist.

Der genannte Vorteil geht bei konzentrierten Lösungen verloren, weil der zweite Summand erhebliche Beträge erreicht. Stellen wir $\frac{\vartheta}{m}$ als Funktion von m dar (Fig. 5), so sehen wir, dass dieser Quotient bei Konzentrationen über 0.4 Mol von einer Geraden, nämlich

$$\frac{\vartheta'}{m} = 0.2733\,m + 3.307,$$

nicht sehr stark abweicht. Wir zerspalten dementsprechend die Funktion ϑ in zwei Teile, ϑ' und $(\vartheta - \vartheta')$; die Gleichung (8) erhält dann [wieder unter Berücksichtigung von Formel (11)] folgende Gestalt:

$$\left.\begin{aligned} d\ln\gamma = {} & \frac{d\vartheta'}{2\cdot1.858\,m} + \frac{d(\vartheta-\vartheta')}{2\cdot1.858\,m} \\ & + \frac{0.780\cdot10^{-3}\,\vartheta - 26.4\cdot10^{-6}\,\vartheta^2}{2\cdot1.858\,m}\,d\vartheta - d\ln m. \end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

Nach Einführung von

$$d\vartheta' = (2\cdot0.2733\,m + 3.307)\,dm \qquad (15)$$

folgt durch Integration

$$\left.\begin{aligned} \log\gamma - \log\gamma_0 = {} & 0.06393\,(m - m_0) - 0.110\log\frac{m}{m_0} \\ & + 0.1169\int_{m_0}^{m}\frac{d(\vartheta-\vartheta')}{m} + 91.1\cdot10^{-6}\int_{\vartheta_0}^{\vartheta}\frac{1-0.0339\,\vartheta}{m}\,\vartheta\,d\vartheta. \end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

Die beiden Integrale lassen sich ohne Mühe mit ausreichender Genauigkeit graphisch auswerten. Für m_0 wählen wir die untere Grenze jenes Bereiches, in welchem sich diese Darstellung als zweckmässig erweist, nämlich $m_0 = 0.4$; in der Nähe dieser Konzentration durchläuft γ ein Minimum. Der Wert von γ_0 ist den Berechnungen für die verdünnten Lösungen zu entnehmen.

Ausgleichung der Ergebnisse. Die Ausgleichung wurde für die verdünnten Lösungen auf Grund einer Zeichnung ähnlich Fig. 3 vorgenommen, für die konzentrierten Lösungen an einer Kurve $\vartheta - \vartheta'$ gegen m. Diese Art der Ausgleichung ist deshalb vorteilhaft, weil in solchen Zeichnungen die Abweichungen in sehr vergrössertem Masse hervortreten, so dass die Endablesung leicht mit grosser Genauigkeit vorgenommen werden kann. Die Abweichungen zwischen den unmittelbaren experimentellen Werten und den ausgeglichenen Kurven sind schon in Tabelle 1 angeführt worden.

Die schliesslichen Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Molarer Gehalt m $\frac{\text{Mol}}{1000\text{g } H_2O}$	Gefriertemperatur $\bar{\vartheta}$ in Grad	Molare Erniedrigung $\frac{\bar{\vartheta}}{m}$	Osmotischer Koeffizient j	Aktivität H_2O a_1	Aktivität HNO_3 a_2	Aktivitätskoeffizient γ	Partielle molare freie Energie $\bar{F}_2 - \bar{F}_2^0$ cal
0·002	0·0073$_2$	3·66	0·0155	0·9999290	0·000003637	0·9534	— 6798
0·005	0·0181$_5$	3·63	0·0233	0·9998241	0·00002160	0·9296	— 5832
0·010	0·0360$_0$	3·600	0·0312	0·9996510	0·0000819	0·9051	— 5109
0·020	0·0713$_0$	3·568	0·0406	0·9993089	0·0003059	0·8746	— 4390
0·050	0·1758	3·516	0·0539	0·998298	0·001703	0·8266	— 3456
0·070	0·2453	3·504	0·0572	0·997625	0·003202	0·8084	— 3116
0·1	0·3494	3·494	0·0597	0·996618	0·006140	0·7836	— 2636
0·2	0·6938	3·469	0·0664	0·993298	0·02222	0·7453	— 2062
0·5	1·749	3·498	—	0·983178	0·1252	0·7079	— 1121
0·7	2·477	3·539	—	0·97625	0·2428	0·7039	— 761
1·0	3·605	3·605	—	0·96561	0·4980	0·7057	— 374
2·0	7·722	3·861	—	0·92770	2·301	0·7586	+ 440
3·0	12·430	4·143	—	0·88612	6·424	0·8449	+ 964
3·5	15·02	4·291	—	0·8641	9·890	0·8985	+ 1175
4·0	17·77	4·442	—	0·8412	14·71	0·9587	+ 1365

Die Werte von a_1 beziehen sich auf die betreffenden Gefriertemperaturen; für mässig verdünnte Lösungen können sie indessen, als praktisch unabhängig von der Temperatur, innerhalb eines weiten Temperaturbereiches verwendet werden. Für die konzentriertesten der gemessenen Lösungen gilt dies nicht mehr, da dann die Verdünnungswärmen einen merklichen Einfluss ausüben.

Was die Werte von a_2 betrifft, so sind diese in gleichem Bereiche als temperaturunabhängig anzusehen wie die von a_1; in dem Gebiete, in welchem sich die Verdünnungswärmen bemerkbar machen, ist die Zuordnung von a_2 zur jeweiligen Gefriertemperatur nur mit einem

kleinen Fehler behaftet, den wir diskutieren werden, sobald wir die Messung von Verdünnungswärmen und spezifischen Wärmen abgeschlossen haben. Mit entsprechender Einschränkung gelten auch die in der letzten Spalte angeführten Werte der partiellen molaren freien Energie, $\bar{F}_2 - \bar{F}_2^0 = RT \ln a_2$, für die Gefriertemperaturen.

Die Fig. 4 und 5 zeigen, wie weit sich unsere einzelnen Messwerte der ausgeglichenen Kurve für die molare Gefrierpunktserniedri-

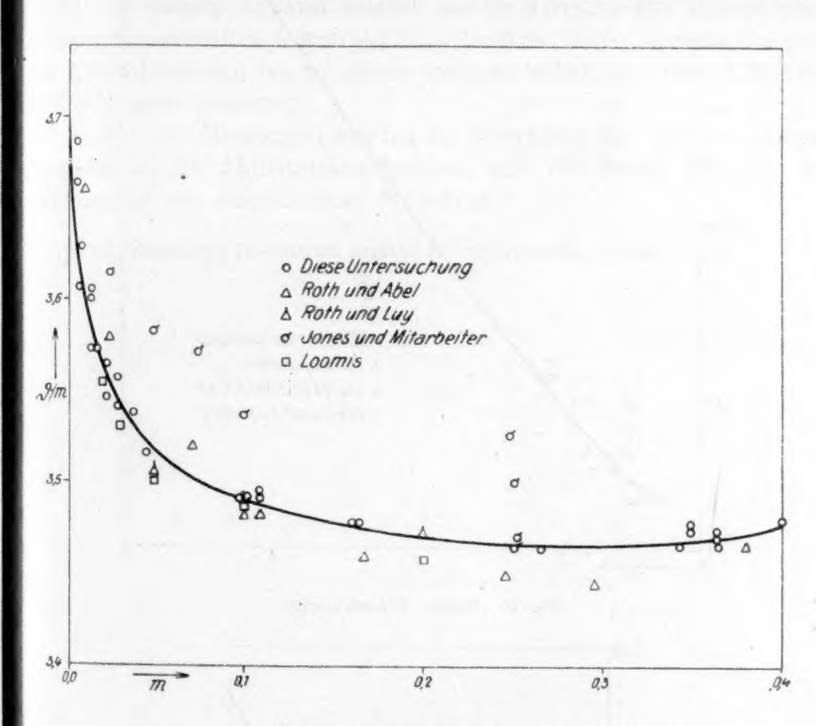


Fig. 4. Molare Erniedrigung.

gung $\frac{\vartheta}{m}$ anschmiegen. Überdies sind alle von anderen Autoren herstammenden Daten eingetragen; die erheblich höhere Zuverlässigkeit unserer Messungen dürfte aus diesen Figuren hervorgehen.

Zur Orientierung über den Verlauf der Aktivitätskoeffizienten dient Fig. 6. Man ersieht aus der Zeichnung, dass γ (bei einem molaren Gehalt von 0·4) ein Minimum besitzt, ein Verhalten, das bekanntlich die meisten Elektrolyte vom gleichen Typus aufweisen.

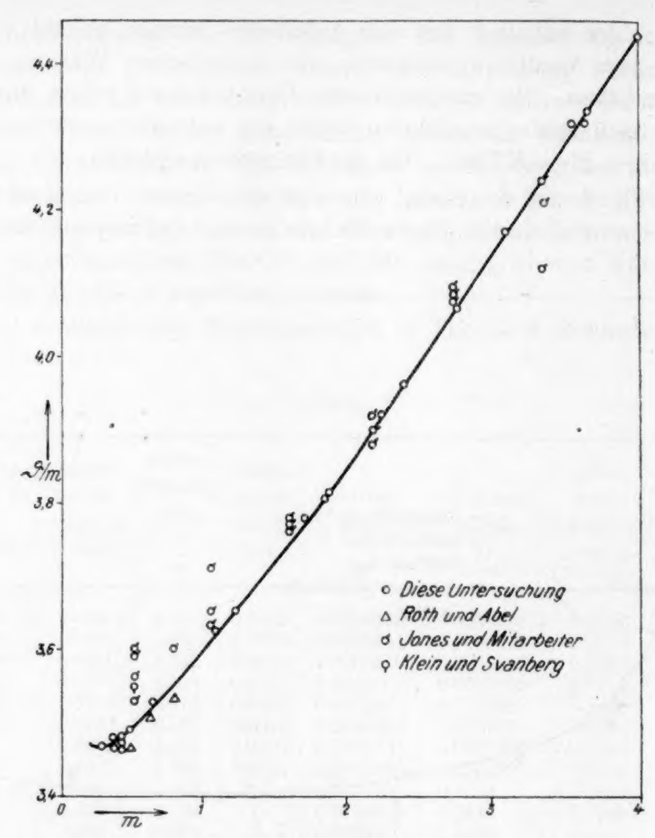


Fig. 5. Molare Erniedrigung.

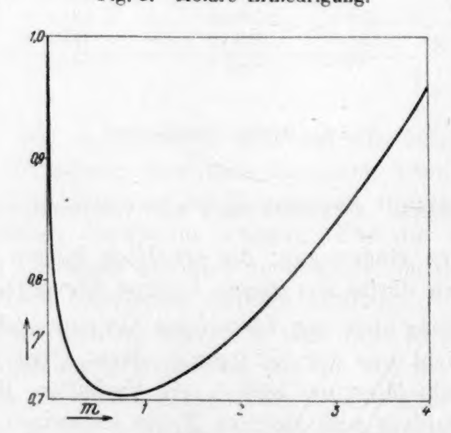


Fig. 6. Aktivitätskoeffizient der Salpetersäure.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Versuchsanordnung zur Ermittlung der Gefriertemperaturen wässeriger Lösungen mit einer Genauigkeit von mindestens 0·0002° bei verdünnten, von weniger als 0·1 % bei konzentrierten Lösungen eingerichtet. Diese Genauigkeit wurde erzielt durch Differentialmessungen mittels Thermoelements (30 Lötstellen) zwischen Dewargefässen.

2. In diesem Apparat wurden behufs Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften wässeriger Salpetersäure die Gefriertemperaturen von HNO_3-Lösungen bis zu einem molaren Gehalt von etwa 4 Mol auf 1000 g Wasser gemessen.

3. Aus den Messungen wurden die Aktivitäten der beiden Lösungsbestandteile, die Aktivitätskoeffizienten und die freien Energien der Verdünnung von Salpetersäure berechnet.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

Röntgenographische Untersuchungen von Manganarsenid, Eisentellurid, Nickelstannid und Platinstannid.

Von

Ivar Oftedal.

(Eingegangen am 14. 12. 27.)

Im Anschluss an eine frühere Arbeit des Verfassers[1]) über Kristallstrukturen vom Typus $NiAs$ sollen hier einige weitere Stoffe, bei denen dieser Strukturtypns erwartet werden konnte, kurz besprochen werden. Die zugrunde liegenden Untersuchungen sind auf Wunsch von Prof. Dr. V. M. Goldschmidt durchgeführt worden. Prof. Goldschmidt hat auch die Stoffe dargestellt und die Röntgenogramme in seinem Institute (Mineralogisches Institut der Universität Oslo) aufnehmen lassen.

Nach der mündlichen Mitteilung V. M. Goldschmidts sei betreffs der Darstellung der Stoffe folgendes angeführt:

Manganarsenid. Eine der Formel $MnAs$ entsprechende Mischung der beiden Komponenten in Pulverform wurde in einer Wasserstoffatmosphäre bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt. Infolge der Leichtflüchtigkeit des Arsens ist wahrscheinlich hierdurch nicht die stöchiometrische Verbindung $MnAs$, sondern eine arsenärmere Verbindung Mn_xAs_y entstanden.

Eisentellurid. Es wurden mehrere Versuche gemacht, eine Verbindung $FeTe$ nach einem ähnlichen Verfahren wie für Manganarsenid darzustellen. Es bildeten sich aber, wie die Röntgenogramme zeigten, entweder Mischungen verschiedener Stoffe oder Verbindungen mit sehr komplizierten Strukturen, die nicht aufgeklärt werden konnten. Die Darstellung des hier untersuchten Präparates gelang durch Erhitzen der abgewogenen Mengen Fe und Te zusammen in einer mit Wasserstoff gefüllten Quarzröhre, die nach Beendigung der Reaktion sofort durch Eintauchen in kaltes Wasser abgeschreckt wurde. Wahrscheinlich ist die gewonnene Verbindung nicht genau $FeTe$, sondern Fe_xTe_y. Wie unten zu ersehen ist, konnte eine vollständige Erklärung der Aufnahmen dieser Verbindung nicht gegeben werden. Es ist so-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **128**, 135 (1927).

mit wohl anzunehmen, dass die Darstellung der einheitlichen Verbindung noch nicht gelungen ist, sondern dass mehrere Stoffe nebeneinander entstanden sind.

Nickelstannid und Platinstannid. Der Formel *RSn* entsprechende Mengen der Komponenten wurden in einer mit Wasserstoff gefüllten Quarzröhre zusammengeschmolzen. Im Falle von Platinstannid trat hierbei eine starke Wärmeentwicklung auf[1]. Man kann hier annehmen, dass die stöchiometrischen Verbindungen *NiSn* und *PtSn* entstanden sind. Die Aufnahmen von *NiSn* konnten nicht mit derselben Sicherheit wie diejenigen von *PtSn* gedeutet werden.

Es wurden, infolge der feinkristallinen Beschaffenheit der Stoffe, ausschliesslich Pulveraufnahmen benutzt und zwar sowohl Aufnahmen von den reinen Stoffen als solche von den Stoffen mit einer beigemischten Vergleichssubstanz (Verfahren von Wyckoff zur genauen Bestimmung der Gitterdimensionen). Als Vergleichssubstanz diente ein durchsichtiger mitteldeutscher Steinsalzkristall mit der angenommenen Gitterkonstante 5·628 Å. Die benutzte Röntgenapparatur ist in mehreren Arbeiten aus dem Mineralogischen Institut in Oslo beschrieben worden[2].

Bearbeitung der Pulveraufnahmen.

Die Indizierung der Aufnahmen und die Bestimmung der Elementarzellen der erwähnten vier Stoffe zeigen die Tabellen 1 bis 7, die ohne Erläuterung verständlich sein dürften. Wie man sieht sind die gefundenen hexagonalen Elementarzellen in sehr guter Übereinstimmung mit der Beobachtung. Einige sehr schwache Linien (vgl. die Tabellen!) in den Aufnahmen von Platinstannid und Eisentellurid stammen offenbar von Verunreinigungen der betreffenden Präparate. Die den Gitterdimensionen beigefügten Fehlergrenzen sind auf Grundlage der betreffenden Aufnahmen abgeschätzt; sie dürften Maximalwerte darstellen.

Von Dichtebestimmungen musste wegen der kleinen zur Verfügung stehenden Stoffmengen abgesehen werden. Mit zwei Molekülen in der Elementarzelle berechnen sich aber die folgenden Dichten, die sehr plausibel sind:

Mn_xAs_y — 6·325; Fe_xTe_y — 8·600; $NiSn$ — 7·915; $PtSn$ — 13·17.

Die Analogie der Formeln mit *NiAs* in Verbindung mit den gefundenen hexagonalen Elementarzellen und deren Dimensionen lässt nun bei diesen Stoffen den Strukturtypus *NiAs* vermuten. Eine Strukturdiskussion soll hier nicht gegeben werden; es kann auf die oben

[1] V. M. Goldschmidt, Ber. d. D. Chem. Ges. **60**, 1286 (1927).
[2] Z. B. Tom. Barth und G. Lunde, Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 481 (1925).

zitierte Arbeit des Verfassers verwiesen werden, sowie auf die dort erwähnten Arbeiten von **Aminoff** und **Alsén**. Die Punktlagen der *NiAs*-Struktur sind bekanntlich die Folgenden:

$$Ni[000,\ 00\tfrac{1}{2}] \qquad As[\tfrac{2}{3}\tfrac{1}{3}u,\ \tfrac{1}{3}\tfrac{2}{3}(u-\tfrac{1}{2})],$$

wobei u wahrscheinlich genau gleich $\frac{1}{4}$ ist, so dass die Struktur der höchstsymmetrischen Raumgruppe des hexagonalen Systems angehört. Die Tabelle 8 zeigt, inwiefern die beobachteten Intensitäten der Aufnahmen durch diese Struktur erklärt werden. Bei Manganarsenid und Platinstannid ist die Übereinstimmung sehr gut. Bei Eisentellurid und Nickelstannid dagegen treten merkbare Abweichungen auf. Diese Abweichungen sind wahrscheinlich in Verunreinigungen der Präparate und vielleicht in Unvollkommenheiten der Aufnahmen begründet, und man muss wohl annehmen, dass die zwei letzteren Stoffe, wie die zwei ersteren, Nickelarsenidstruktur besitzen. Bei Nickelstannid wurden die Intensitäten auch mit vertauschten Lagen von *Ni* und *Sn* berechnet; wie man sieht wurde hierdurch zum Teil eine bessere Übereinstimmung erreicht, im ganzen aber nicht.

Tabelle 1. Mn_xAs_y + Steinsalz.
Eisenstrahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}934$ Å. Kameradurchmesser 57·60 mm.

$2d-s$	φ (roh)	Steinsalz		φ	hkl	$\sin^2\varphi$	$\sin^2\varphi$	Intensität
mm	Grad	hkl	φ theor.	korr.		gef.	ber.	beob.[2]
37·2	18·49	200 β[1]			101 β[1]			s. (ss.)
41·1	20·42	200[1]			101[1]			stst. (st.)
49·4	24·55			24·31	102 β			ss. (s. ÷)
53·4	26·54	220 β						ss.
54·8	27·23			26·99	102	0·2059	0·2053	st. (stst.)
57·0	28·32			28·08	110 β			ss. (ss.)
59·0	29·32	220	29·08					st. ÷
63·6	31·61			31·37	110	0·2709	0·2709	st. ÷ (st.)
73·3	36·43			36·19	103	0·3485	0·3491	m. (m.)
74·0	36·77	222	36·53					m.
78·3	38·91			38·67	201	0·3903	0·3900	m. (m.)
86·7	43·08			42·84	004	0·4622	0·4600	ss. (s.)
88·2	43·83	400[1]			202[1]			m. (m.)
101·5	50·44	420	50·21					st. ÷
105·1	52·23			51·98	203	0·6206	0·6200	m. ÷ (m.)
109·8	54·56			54·28	211	0·6592	0·6609	m. (m. +)
116·1	57·69	422	57·33					st. ÷
119·0	59·13			58·75	114	0·7308	0·7309	st. (st.)
121·1	60·18			59·78	212	0·7468	0·7471	m. (m. +)

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}0903\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}02875\,l^2.$$

$$\mathbf{c = 5{\cdot}704}\ \text{Å}\ (\pm 0{\cdot}006). \qquad \mathbf{a = 3{\cdot}716}\ \text{Å}\ (\pm 0{\cdot}003). \qquad \mathbf{\frac{c}{a} = 1{\cdot}535.}$$

[1]) Koinzidenz. [2]) Die Intensitäten in Klammern beziehen sich auf eine Aufnahme ohne Steinsalz und sind somit die zuverlässigsten.

Tabelle 2. Fe_xTe_y.

Eisenstrahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}934$ Å. Kameradurchmesser 57·85 mm.

$2d - s$ mm	φ korr.: 0·40°	$h\,k\,l$	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.	Intensität beob.
35·8	17·33	1 0 0?	0·0888	0·0862	ss.
37·2	18·02	1 0 1 β			s.
41·0	19·90	1 0 1	0·1159	0·1156	st.
49·5	24·11	1 0 2 β			s. ÷
55·0	26·84	1 0 2	0·2038	0·2038	st.
56·3	27·48	1 1 0 β			ss.
58·0	28·32	?			s. ÷
62·5	30·55	1 1 0	0·2584	0·2586	m.
66·1	32·33	1 0 3 β			ss.
68·8	33·67	2 0 1 β, 1 1 2 β			ss.
74·1	36·30	1 0 3	0·3504	0·3508	st.
77·1	37·78	{2 0 1, 1 1 2}	0·3753	{0·3742, 0·3762}	m.
87·2	42·78	2 0 2	0·4613	0·4624	ss.
88·3	43·33	0 0 4	0·4710	0·4704	s. ÷
103·5	50·86	1 1 4 β			ss.
104·5	51·35	2 0 3	0·6098	0·6094	s.
107·4	52·79	2 1 1	0·6342	0·6328	s.
119·2	58·63	1 1 4	0·7292	0·7290	st.

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}0862\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}0294\,l^2.$$

$$\mathbf{c = 5{\cdot}64\ \text{Å}.}\qquad \mathbf{a = 3{\cdot}80\ \text{Å}.}\qquad \mathbf{\frac{c}{a} = 1{\cdot}483.}$$

Tabelle 3. Fe_xTe_y + Steinsalz.

Eisenstrahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}934$ Å. Kameradurchmesser 57·60 mm.

$2d - s$ mm	φ (roh) Grad	Steinsalz $h\,k\,l$	Steinsalz φ theor.	φ korr.	$h\,k\,l$	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.	Intensität beob.
37·5	18·72	2 0 0 β	18·18					s.
40·9	20·41			19·85	1 0 1	0·1153	0·1157	m.
41·4	20·66	2 0 0	20·10					st.
53·7	26·80	2 2 0 β	26·19					s. ÷
55·0	27·45			26·81	1 0 2	0·2035	0·2036	m.
57·9	28·90			28·24	?			s.
59·6	29·75	2 2 0	29·08					st.
62·7	31·29			30·60	1 1 0	0·2592	0·2592	m.
74·7	37·28	2 2 2			1 0 3			st. [1])
77·3	38·58			37·80	{2 0 1, 1 1 2}	0·3757	{0·3749, 0·3764}	st. ÷
87·5	43·67			42·83	2 0 2	0·4622	0·4628	ss.
88·7	44·27	4 0 0			0 0 4			m. [1])
90·4	45·12	4 2 0 β	44·23					s. ÷
102·5	51·16	4 2 0	50·21					st. +
116·9	58·34	4 2 2	57·33					st. +
119·4	59·59			58·56	1 1 4	0·7281	0·7280	m.

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}0864\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}02930\,l^2.$$

$$\mathbf{c = 5{\cdot}651\ \text{Å}}\ (\pm 0{\cdot}005).\qquad \mathbf{a = 3{\cdot}800\ \text{Å}}\ (\pm 0{\cdot}003).\qquad \mathbf{\frac{c}{a} = 1{\cdot}487.}$$

[1]) Koinzidenz.

Tabelle 4. *NiSn*.

Kupferstrahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}539$ Å. Kameradurchmesser 57·65 mm.

$2d-s$ mm	φ korr.: 0·15°	hk	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.	Intensität beob.
28·0	13·76	1 0 1 β			s.
31·2	15·35	1 0 1	0·0701	0·0697	st.
35·0	17·24	0 0 2	0·0878	0·0886	sss.
39·4	19·43	1 0 2 β			ss
40·3	19·88	1 1 0 β			s.
43·7	21·56	1 0 2	0·1351	0·1361	st. +
45·1	22·26	1 1 0	0·1435	0·1425	st. +
55·5	27·43	2 0 1	0·2123	0·2122	s. +
58·1	28·72	1 1 2	0·2309	0·2311	s. +
60·4	29·87	1 0 3	0·2480	0·2469	s. +
64·4	31·85	2 0 2	0·2785	0·2786	m.
74·1	36·67	{0 0 4, 2 1 1}	0·3566	{0·3514, 0·3547}	s. +
78·0	38·61	2 0 3	0·3896	0·3894	s. ÷
81·6	40·40	2 1 2	0·4201	0·4211	st. ÷
82·3	40·75	3 0 0	0·4262	0·4275	s.
90·5	44·82	1 1 4	0·4968	0·4969	st.
94·5	46·81	2 1 3	0·5316	0·5319	s. ÷
99·1	49·10	2 2 0	0·5712	0·5700	s.
102·7	50·88	1 0 5	0·6020	0·6013	s. ÷

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}0475\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}02215\,l^2.$$

$$c = 5{\cdot}17\ \text{Å}. \qquad a = 4{\cdot}08\ \text{Å}. \qquad \frac{c}{a} = 1{\cdot}27.$$

Tabelle 5. *NiSn* + Steinsalz.

Eisenstrahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}934$ Å. Kameradurchmesser 57·65 mm.

$2d-s$ mm	φ (roh) Grad	Steinsalz		φ korr.	hkl	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
		hkl	φ theor.				
39·1	19·52			19·32	1 0 1	0·1094	0·1098
40·7	20·31	2 0 0	20·10				
55·8	27·85			27·60	1 0 2	0·2147	0·2147
57·2	28·55			28·29	1 1 0	0·2246	0·2246
58·8	29·35	2 2 0	29·08				
101·6	50·71	4 2 0	50·21				
110·3	55·05			54·58	2 1 2	0·6636	0·6638
115·8	57·80	4 2 2	57·33				

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}07485\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}03495\,l^2.$$

$$c = 5{\cdot}174\ \text{Å}\ (\pm 0{\cdot}003). \qquad a = 4{\cdot}081\ \text{Å}\ (\pm 0{\cdot}002). \qquad \frac{c}{a} = 1{\cdot}268.$$

Tabelle 6. *PtSn* [1]).

Eisenstrahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}934$ Å. Kameradurchmesser 57·60 mm.

$2d - s$ mm	φ korr.: 0·40°	$h\,k\,l$	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.	Intensität beob.
32·9	15·95	1 0 0	0·0755	0·0748	s. ÷
39·3	19·12	1 0 1	0·1073	0·1068	s.
43·0	20·97	0 0 2	0·1281	0·1281	sss.
45·2	22·06	?			ss.
49·2	24·05	1 0 2 β			s. +
51·9	25·39	1 1 0 β			s.
54·7	26·78	1 0 2	0·2030	0·2029	st. +
57·7	28·27	1 1 0	0·2243	0·2243	st.
63·9	31·35	?			ss.
67·4	33·09	2 0 0	0·2979	0·2991	s. ÷
71·4	35·08	2 0 1	0·3304	0·3311	s. ÷
74·0	36·37	2 0 2 β			s. ÷
75·3	37·02	1 0 3	0·3624	0·3630	sss.
81·3	40·00	?			sss.
83·2	40·94	2 0 2	0·4293	0·4272	st.
91·5	45·07	?			ss.
92·8	45·71	0 0 4	0·5125	0·5125	s.
93·9	46·26	2 1 0	0·5222	0·5234	ss.
95·5	47·06	2 1 2 β			s. ÷
97·8	48·20	2 1 1	0·5558	0·5554	s. +
101·5	50·04	{2 0 3, 1 0 4}	0·5874	{0·5873, 0·5874}	m.
103·5	51·03	1 1 4 β			s.
109·1	53·81	2 1 2	0·6514	0·6515	sst.
111·7	55·11	3 0 0	0·6729	0·6729	m.
119·8	59·13	1 1 4	0·7369	0·7368	sst.
129·9	64·10	{2 0 4, 2 1 3}	0·8093	{0·8116, 0·8117}	m.

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}07477\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}03203\,l^2.$$

$$c = 5{\cdot}404 \text{ Å}. \qquad a = 4{\cdot}083 \text{ A}. \qquad \frac{c}{a} = 1{\cdot}323.$$

Tabelle 7. *PtSn* + Steinsalz.

Eisenstrahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}934$ Å. Kameradurchmesser 57·65 mm.

$2d - s$ mm	φ (roh) Grad	Steinsalz		φ korr.	$h\,k\,l$	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
		$h\,k\,l$	φ (theor.)				
38·9	19·33			19·00	1 0 1	0·1060	0·1058
41·1	20·43	2 0 0	20·10				
54·2	26·93			26·63	1 0 2	0·2010	0·2010
57·2	28·43			28·12	1 1 0	0·2220	0·2222
59·1	29·37	2 2 0	29·08				

[1]) Die vorliegende Untersuchung von *PtSn* ist bereits von V. M. Goldschmidt erwähnt worden, und zwar in seinem Vortrage „Kristallbau und chemische Zusammensetzung“, Ber. d. D. Chem. Ges. **60**, 1286 (1927).

Tabelle 7 (Fortsetzung).

$2d - s$ mm	φ (roh) Grad	Steinsalz hkl	Steinsalz φ theor.	φ korr.	hkl	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.
82·5	41·00			40·60	2 0 2	0·4235	0·4232
108·7	54·01			53·48	2 1 2	0·6459	0·6454
111·2	55·26			54·72	3 0 0	0·6664	0·6665
116·5	57·89	4 2 2	57·33				
119·1	59·18			58·60	1 1 4	0·7302	0·7302

$$\sin^2 \varphi = 0{\cdot}07405\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}03175\, l^2.$$

$$c = \mathbf{5{\cdot}428}\ \text{Å}\ (\pm 0{\cdot}005). \qquad a = \mathbf{4{\cdot}103}\ \text{Å}\ (\pm 0{\cdot}003). \qquad \frac{c}{a} = \mathbf{1{\cdot}323}.$$

Tabelle 8. Vergleich zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten bei Voraussetzung von Nickelarsenidstruktur.

hkl	Mn_xAs_y I ber. $R=3$ $X=4$	Mn_xAs_y I beob.	Fe_xTe_y I ber. $R=1$ $X=2$	Fe_xTe_y I beob.	$NiSn$ I ber. $R=1$ $X=2$	$NiSn$ I ber. $R=2$ $X=1$	$NiSn$ I beob.	$PtSn$ I ber. $R=3$ $X=2$	$PtSn$ I beob.
0 0 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 0 0	12	0	0	0	0	27	0	48	s. ÷
0 0 2	3	0	3	0	3	3	sss.	3	sss.
1 0 1	222	st.	55	st.	55	14	st. ÷	55	s.
1 0 2	273	stst.	44	st.	44	68	st. +	175	st. +
0 0 3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 1 0	196	st.	36	m.	36	36	st. +	100	st.
1 1 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 0 3	85	m.	21	st.	21	5	s. +	21	ss.
2 0 0	3	0	0	0	0	7	0	12	ss.
1 1 2	6	0	6	?	6	6	s. +	6	0
0 0 4	46	s.	8	s. ÷	8	8	ss.?	23	s.
2 0 1	68	m.	17	m.?	17	5	s. +	17	s. ÷
2 0 2	118	m.	19	ss.	19	30	m.	77	st.
1 0 4	5	0	0	0	0	10	0	18	s.?
1 1 3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2 0 3	45	m.	11	s.	11	3	s. ÷	11	s.?
0 0 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2 1 0	3	0	0	0	0	8	0	14	ss.
1 1 4	161	st.	30	st.	30	30	st.	82	stst.
2 1 1	78	m. +	20	s.	20	5	ss.?	20	s. +
1 0 5	37	—	9	—	9	2	s. ÷	9	—
2 1 2	146	m. +	23	—	23	35	st. ÷	95	stst.
2 0 4	3	0	0	—	0	7	0	12	s.?
3 0 0	65	—	12	—	12	12	s.	33	m.
2 1 3	—	—	—	—	15	4	s. ÷	15	s.?

Ein ? bedeutet, dass der betreffende Interferenzstreifen mit einem anderen zusammenfällt, so dass die Intensitäten nicht gesondert beobachtet werden können.

Bei Voraussetzung von Nickelarsenidstruktur mit den erwähnten parameterfreien Punktlagen berechnen sich die folgenden kleinsten Atomabstände:

Mn–As = 2·577 Å; Fe–Te = 2·610 Å; Ni–Sn = 2·689 Å; Pt–Sn = 2·730 Å.

Es muss betont werden, dass bei den hier behandelten Verbindungen eine teilweise Ersetzbarkeit der einen Komponente durch die andere, nach Art des Magnetkieses[1], als möglich betrachtet werden muss, insbesondere bei Manganarsenid und Eisentellurid. Es ist dann anzunehmen, dass die Gitterdimensionen und die Atomabstände von dem Mengenverhältnisse $R : X$ abhängig sind. Die obigen Atomabstände passen übrigens in die Reihe der Atomabstände bei den bisher bekannten Nickelarsenidstrukturen gut hinein, wie die folgende kleine Zusammenstellung zeigt (Abstände in Å):

Mn—As = 2·577; Mn—Sb = 2·785[3].
Fe—Te = 2·610; Fe—Se = 2·55[2].
Ni—As = 2·43[2]; Ni—Sb = 2·595[3].
Co—Te = 2·615[3]; Co—Se = 2·47[3].
Ni—Sn = 2·689; Pt—Sn = 2·730; Au—Sn = 2·842[4].

Betreffs der allgemeinen Gesetzmässigkeiten der Partikelabstände in Kristallen kann auf die bekannten Abhandlungen von V. M. Goldschmidt[5] verwiesen werden.

Nach Abschluss der vorliegenden Untersuchung machte mich Professor Goldschmidt auf eine eben erschienene Arbeit von W. F. de Jong und H. W. V. Willems aufmerksam: Verbindingen met het tralietype van pyrrothien (FeS)[6]. Die Verfasser behandeln hier zum Teil Verbindungen, die auch von mir untersucht worden sind, nämlich $CoSe$, $CoTe$, $NiTe$, $MnAs$, $MnSb$, $FeSb$. $CoSb$, $NiSb$. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Reihen von Bestimmungen ist in den meisten Fällen befriedigend, wenn man darauf aufmerksam ist, dass de Jong und Willems keine Präzisionsmessungen ausgeführt haben.

---

1) N. Alsén, Geol. För. Förh. (Stockholm) **47**, 31 (1925).
2) N. Alsén, loc. cit.
3) I. Oftedal, loc. cit.
4) G. D. Preston and E. A. Owen, The Atomic Structure of $AuSn$, Phil. Mag. [7] **4**, 133 bis 147 (1927). Diese Arbeit ist nach dem Abschlusse meiner Untersuchung über $PtSn$ erschienen, und liefert eine weitere Stütze für die Richtigkeit der gefundenen $PtSn$-Struktur, indem das $AuSn$ denselben Strukturtypus und auch, wie erwartet werden musste, etwas grössere Atomabstände als das $PtSn$ aufweist.
5) Insbesondere „Geochem. Verteilungsgesetze VIII"; Det norske Vid. Akad. Skr. (Oslo), I, 1926, Nr. 8.
6) Physica **7**, 74—79 (1927).

Zusammenfassung.

Mittels Präzisionsmessungen (Verfahren von Wyckoff) wurden die folgenden hexagonalen Elementarzellen gefunden (Dimensionen in Å):

	c	a	$\frac{c}{a}$
Manganarsenid	5·704 ± 0·006	3·716 ± 0·003	1·535
Eisentellurid	5·651 ± 0·005	3·800 ± 0·003	1·487
Nickelstannid	5·174 ± 0·003	4·081 ± 0·002	1·268
Platinstannid	5·428 ± 0·005	4·103 ± 0·003	1·323

Bei Manganarsenid und Platintannid wird volle Übereinstimmung mit den Aufnahmen mittels Annahme von Nickelarsenidstruktur erreicht. Bei Eisentellurid und Nickelstannid ist derselbe Strukturtypus wenigstens sehr wahrscheinlich.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
Dezember 1927.

Über Löslichkeit in Lösungsmittelgemischen.

I. Löslichkeit von Pikrinsäure.

Von

E. Angelescu und D. Dumitrescu†.

(Aus dem Französischen übersetzt.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 11. 27.)

Die Auflösung eines Stoffes in einem reinen Lösungsmittel ist nicht immer ein rein physikalischer Vorgang, sondern kann begleitet sein von Verbindungsbildung, Dissoziation oder Assoziation der beteiligten Moleküle. Wenn wir aber ein Lösungsmittelgemisch vor uns haben, so ist der Vorgang noch weitaus komplizierter. Die Löslichkeit in einem Gemisch ist selten eine additive Grösse, und dann nur bei Lösungen geringer Konzentration.

Die Theorie von Nernst, nach der der Einfluss der Löslichkeit einem Gesetz folgt, das dem von Raoult für die Dampfdrucke analog ist, ist nur für sehr schwer lösliche Stoffe in geringer Konzentration anwendbar.

Der Verlauf der Löslichkeitskurven in Gemischen ist je nach den Verhältnissen verschieden: Es gibt Kurven mit einem Maximum, solche mit einem Minimum, schliesslich solche, die bis zu einer gewissen Konzentration des Gemisches unter der Linie der Additivität verlaufen und diese dann schneiden und oberhalb dieser Linie weiter verlaufen. Das von uns studierte Beispiel, die Löslichkeit von Pikrinsäure, zeigt alle diese drei Formen.

Für die allgemeinen Beziehungen zwischen Löslichkeit und Zusammensetzung des Gemisches hat man empirische Formeln gesucht.

So fand Scheibler[1], dass sich die Löslichkeit von Rohrzucker in Alkohol-Wassergemischen durch eine Gleichung vierten oder fünften Grades darstellen liess.

---

[1] Berl. Ber. 5, 343 (1872).

Bodländer[1]) gab eine einfachere Formel an:

$$\frac{W}{\sqrt[3]{S}} = K,$$

in der S die Löslichkeit in 100 cm³ Lösung, W die in dieser Lösung enthaltene Wassermenge und K eine Konstante bedeutet. Diese Formel lässt sich auf die oben erwähnten Messungen von Scheibler anwenden. Um die Anwendbarkeit der Formel für andere Fälle zu erweisen, bestimmte Bodländer auch die Löslichkeit verschiedener anorganischer Salze in Alkohol-Wassergemischen, aber die Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Werten sind in einigen Fällen ziemlich gross.

Hollemann und Antusch[2]) bestätigten die Abweichungen für die Löslichkeit verschiedener organischer Substanzen.

W. Herz[3]) und seine Mitarbeiter prüften in einer Reihe von Arbeiten die Anwendbarkeit der Formel von Bodländer, und fanden, dass sie ausschliesslich für die Löslichkeit von Rohrzucker in Aceton-Wassergemischen Gültigkeit habe.

W. Herz und M. Knoch[4]) stellten für die Löslichkeit in Lösungsmittelgemischen eine weitere empirische Formel auf:

$$\frac{(S + A)W}{S + A + W} = K,$$

in der S die Substanz, A den Alkohol, W das Wasser bedeutet. Diese Formel sagt u. a. aus, dass die in 100 cm³ befindliche Wassermenge — auf Alkohol und Substanz bezogen — konstant ist. Aber auch diese Formel ist nicht für alle Fälle anwendbar und auch nur innerhalb eines sehr beschränkten Temperaturintervalls.

W. A. Treadwell[5]) schlägt für die Darstellung der Löslichkeit von Elektrolyten in Alkohol-Wassergemischen die Formel vor:

$$L = L_0 \cdot C_W^2 \cdot K,$$

wo L die Löslichkeit im Gemisch, L_0 die Löslichkeit in Wasser, C_W die Wasserkonzentration im Gemisch und K eine Konstante bedeutet.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 308 (1891).

[2]) Rec. Trav. Chem. d. Pays-Bas **13**, 277 (1894).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 315 (1904); **45**, 262 (1905); **46**, 193 (1905); **52**, 164 (1907); **55**, 271 (1907); **58**, 159 (1908); **60**, 152 (1909).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **46**, 193 (1905).

[5]) Helv. chim. acta **4**, 982 (1921); C. 1922 I 390.

J. N. Brönsted und Agnes Petersen[1]) schlagen für die Löslichkeit in Salzlösungen die Formel vor:

$$\log \frac{S}{S_0} = a\,(\sqrt[3]{C_t} - \sqrt[3]{S_0}),$$

in der S die Löslichkeit in der Salzlösung, S_0 die Löslichkeit in Wasser und C_t die Gesamtkonzentration in der gesättigten Lösung bedeutet.

E. Angelescu und D. Dumitrescu[2]) schliesslich haben eine empirische Formel vorgeschlagen, die die Löslichkeit für Salzlösungen und für organische Lösungsmittel darstellt durch

$$S_c - S_0 = K \cdot C^p.$$

Hierin bedeuten S_c die in 100 g Lösung lösliche Substanzmenge bei Gegenwart von C g Zusatzlösungsmittel, S_0 die in 100 g reinem Lösungsmittel lösliche Substanzmenge (bei Abwesenheit von Zusatzlösungsmittel), K und p zwei Konstanten. Nehmen wir z. B. an, wir untersuchten die Löslichkeit von Pikrinsäure in Benzol-Alkoholgemischen. Es sei dann P die Menge Pikrinsäure in 100 g gesättigter Lösung, die aus B g Benzol und A g Alkohol besteht, und betrachten wir Alkohol als Zusatzlösungsmittel. Um S_c zu finden, berechnet man die Pikrinsäure P für 100 g Benzol, d. h. $S_c = \frac{100\,P}{B}$. Um C zu finden, bezieht man A g Alkohol auf 100 g Benzol, d. h. $C = \frac{100 \cdot A}{B}$. S_0 ist die Löslichkeit von Pikrinsäure für $C = 0$.

Aus Bestimmungen der Löslichkeit von Pikrinsäure in mehreren Benzol-Alkoholgemischen kann man leicht die Konstanten K und p ermitteln. Ist dies geschehen, lässt sich die Löslichkeit von Pikrinsäure auf folgende Art berechnen: mit Hilfe der Formel berechnet man die Differenzen der Löslichkeit $S_c - S_0$; addiert man zu dieser Differenz S_0, die Löslichkeit im reinen Lösungsmittel, so erhält man S_c, und dann ist die Pikrinsäuremenge im Gemisch gegeben durch

$$\text{Pikrinsäure} = \frac{100 \cdot S_c}{S_c + 100 + C}.$$

Um die Anwendbarkeit der Formel zu prüfen, haben wir die Löslichkeit der Pikrinsäure in verschiedenen organischen Lösungsmittelgemischen untersucht.

Die Versuchstechnik war die folgende: In Kölbchen mit eingeschliffenem Glasstopfen wurden abgewogene Mengen der Lösungs-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2265 (1921); C. 1923 III 802.

[2]) Bul. Soc. Stiinte Roumanie **26**, 71 (1923).

mittel vermischt, dann wurde Pikrinsäure in Überschuss hinzugefügt und die Lösung bei 20° bis 25° gesättigt und dann liess man den Überschuss von Pikrinsäure auskristallisieren, indem man die Kölbchen unter einen Wasserstrom von der konstanten Temperatur von 12° hielt. Nach Abfiltrieren der ausgefallenen Pikrinsäure nahm man einen geringen Teil der Lösung heraus, wog ihn und titrierte, nach Verdamptung des Lösungsmittels, die Pikrinsäure in wässeriger Lösung mit $^1/_{10}$ norm. KOH und Phenolphthalein als Indikator.

Es muss von Anfang an betont werden, dass die Formel nicht für alle möglichen Gemische der Lösungsmittel Gültigkeit besitzt, sondern nur innerhalb bestimmter Konzentrationsgebiete.

Die erhaltenen experimentellen Daten sind in den folgenden Tabellen verzeichnet. Jedem untersuchten System entsprechen zwei Tabellen. In der ersten findet man in den Spalten 1, 2 und 3 die Zusammensetzung der gesättigten Pikrinsäurelösung. In Spalte 4 findet man die Pikrinsäuremenge berechnet für 100 g Lösungsmittelgemisch, in Spalte 5 die Menge des Zusatzlösungsmittels berechnet für 100 g Lösungsmittelgemisch. Nach den Daten der Spalten 4 und 5 sind die Kurven der Figuren gezeichnet, mit der gelösten Pikrinsäuremenge als Ordinate und den Prozenten des Zusatzlösungsmittels als Abszisse.

In der für jedes System verzeichneten zweiten Tabelle findet man in Spalte 1 und 2 S_c und C, in Spalte 3 und 4 die Differenzen der Löslichkeit $S_c - S_0$ gefunden und berechnet, und schliesslich in den Spalten 5 und 6 die Pikrinsäuremengen in 100 g Lösung, gefunden und berechnet. Am Kopf der Tabelle findet man die Konstanten K und p verzeichnet, mit denen $S_c - S_0$ berechnet worden ist.

Bei Prüfung der Tabellen wird ersichtlich, dass die von uns vorgeschlagene Formel sehr gut den Zusammenhang der Löslichkeit der Pikrinsäure in Gemischen in Abhängigkeit von der Menge eines Zusatzlösungsmittels in einem hinreichend grossen Konzentrationsgebiet wiedergibt.

Abgesehen von unseren Messungen gibt diese Formel, wie wir bereits gezeigt haben[1]), auch die Messungen anderer Autoren besser wieder, als die anderen vorgeschlagenen Formeln. So kann z. B. die Löslichkeit von Rohrzucker in Alkohol-Wassergemischen, nach den Messungen von Scheibler[2]), durch unsere Formel bis zu einer Alkoholkonzentration von 63% berechnet werden. Die Formel gibt auch

[1]) a. a. O.
[2]) a. a. O.

mehrere Messungen von Bodländer[1]) wieder, im besonderen die Löslichkeit von $NaCl$ und KNO_3 in Alkohol-Wassergemischen.

Ferner werden auch die Bestimmungen der Löslichkeit von KBr, NH_4Cl und $NaCl$ in Glycerin-Wassergemischen von W. Herz und M. Knoch[2]) durch unsere Formel sehr gut wiedergegeben.

Experimentelle Daten.

1. System Benzol—Alkohol.

Tabelle 1.

Nr.	100 g Lösung enthalten			Pikrinsäure in 100 g Lösungsmittelgemisch	C_2H_5OH in 100 g Lösungsmittelgemisch
	Pikrinsäure	C_2H_5OH	C_6H_6		
1	6·49	—	93·51	6·94	—
2	13·38	13·98	72·64	15·44	16·13
3	15·11	19·88	65·01	17·79	23·41
4	15·78	25·01	59·21	18·73	29·69
5	16·28	32·54	51·18	19·44	38·86
6	15·38	46·81	37·81	18·17	55·31
7	13·66	62·97	23·37	15·82	72·93
8	12·02	71·84	16·14	13·66	81·65
9	9·95	81·27	8·78	11·04	90·24
10	9·44	90·56	—	10·42	100·00

Tabelle 2. $S_c - S_0 = 1{\cdot}63 \cdot C^{0{\cdot}666}$.

Nr.	$S_c = \frac{100 \cdot \text{Pikrinsäure}}{C_6H_6}$	$C = \frac{100 \cdot C_2H_5OH}{C_6H_6}$	$S_c - S_0$		Pikrinsäure in 100 g Lösung	
			gef.	ber.	gef.	ber.
1	$S_0 = 6{\cdot}94$	—	—	—	—	—
2	18·41	19·24	11·47	11·67	13·38	13·50
3	23·24	30·58	16·30	15·90	15·11	14·88
4	26·65	42·24	19·71	19·73	15·78	15·78
5	31·80	63·58	24·86	25·90	16·28	16·71
6	40·67	123·80	33·73	40·36	15·38	17·44
7	58·45	269·44	51·51	Die Formel verliert ihre Gültigkeit.		
8	74·47	445·10	67·53			
9	113·32	925·62	106·38			
10	—	—	—			

Die Löslichkeit von Pikrinsäure im System Benzol—Alkohol zeigt ein gut ausgeprägtes Maximum für eine Alkoholkonzentration von ungefähr 40%. Man kann hierfür eine Erklärung finden in der Tatsache, dass Pikrinsäure mit Arylkohlenwasserstoffen Verbindungen gibt (Benzol-

[1]) a. a. O.

[2]) a. a. O.

pikrat wurde von Fritsch[1]) isoliert); das gebildete Pikrat kann in Alkohol löslicher als die Säure sein, aber von einer Alkoholkonzentration von 40% an macht sich die dissoziierende Wirkung des Alkohols geltend und bewirkt eine Verminderung der Löslichkeit. Die Formel hat nur für den aufsteigenden Ast der Löslichkeitskurve Geltung bis zu einer Alkoholkonzentration von 40%.

2. Das System Chloroform—Alkohol[2]).

Tabelle 3.

Nr.	100 g Lösung enthalten			Pikrinsäure in 100 g Lösungsmittelgemisch	Alkohol in 100 g Lösungsmittelgemisch
	Pikrinsäure	C_2H_5OH	$CHCl_3$		
1	1·99	—	98·01	2·03	—
2	4·01	9·51	86·48	4·17	9·90
3	4·83	14·60	80·57	5·07	15·34
4	5·25	20·10	74·65	5·54	21·21
5	5·71	25·11	69·18	6·05	26·50
6	6·06	33·40	60·54	6·42	35·42
7	6·10	41·08	52·82	6·54	44·05
8	6·16	48·88	44·96	6·56	52·05
9	6·49	51·52	41·99	6·91	54·90
10	6·37	68·33	25·30	6·81	73·07
11	6·95	79·11	13·94	7·42	84·49
12	9·44	90·56	—	10·42	100·00

Tabelle 4. $S_c - S_0 = 0{\cdot}625 \cdot C^{0{\cdot}635}$.

Nr.	S_c	C	$S_c - S_0$		Pikrinsäure in 100 g Lösung	
			gef.	ber.	gef.	ber.
1	$S_0 = 2{\cdot}03$	—	—	—	—	—
2	4·63	10·99	2·60	2·79	4·01	4·16
3	5·99	18·12	3·96	3·93	4·83	4·80
4	7·03	26·92	5·00	5·06	5·25	5·29
5	8·25	36·29	6·22	6·12	5·71	5·64
6	10·01	55·17	7·98	7·98	6·06	6·06
7	11·54	77·77	9·51	9·87	6·10	6·27
8	13·70	108·72	11·67	12·28	6·16	6·41
9	15·45	122·70	13·42	13·26	6·49	6·42
10	25·17	270·07	23·14	21·90	6·37	6·07
11	49·85	567·50	47·82	Die Formel verliert ihre Gültigkeit.		
12	—	—	—			

[1]) Lieb. Ann. **109**, 247 (1859).

[2]) Die Werte wurden bereits veröffentlicht in Bul. Soc. Stiinte Roum. **26**, 71 (1923).

Die Löslichkeit von Pikrinsäure in Chloroform-Alkoholgemischen steigt langsam mit der Alkoholkonzentration an und hat einen Wendepunkt für eine Alkoholkonzentration von ungefähr 50%. Die Löslichkeitskurve liegt zunächst oberhalb der Linie der Additivität, dann unter ihr. W. Herz und Anders[1]) fanden ein ähnliches Verhalten für die Löslichkeit von Quecksilber-(I)-cyanid in Alkohol-Wassergemischen. Unsere Formel hat bis zu einer Alkoholkonzentration von 73% Gültigkeit.

3. System Kohlenstofftetrachlorid—Alkohol[2]).

Tabelle 5.

Nr.	100 g Lösung enthalten			Pikrinsäure in 100 g Lösungsmittelgemisch	Alkohol in 100 g Lösungsmittelgemisch
	Pikrinsäure	C_2H_5OH	CCl_4		
1	0·09	—	99·91	0·09	—
2	1·17	9·02	89·81	1·18	9·12
3	2·09	14·14	83·77	2·13	14·44
4	2·68	19·65	77·67	2·75	20·19
5	3·32	26·95	69·73	3·43	27·87
6	3·73	32·20	64·07	3·87	33·45
7	4·12	39·89	55·99	4·29	41·60
8	5·54	56·87	37·59	5·86	60·20
9	7·60	77·27	15·13	8·22	83·62
10	9·44	90·56	—	10·42	100·00

Tabelle 6.

$$S_c - S_0 = 0{\cdot}264 \cdot C^{0{\cdot}786}.$$

Nr.	S_c	C	$S_c - S_0$		Pikrinsäure in 100 g Lösung	
			gef.	ber.	gef.	ber.
1	$S_0 = 0{\cdot}09$	—	—	—	—	—
2	1·30	10·04	1·21	1·62	1·17	1·53
3	2·49	16·87	2·40	2·42	2·09	2·11
4	3·45	25·30	3·36	3·34	2·68	2·66
5	4·76	38·64	4·67	4·66	3·32	3·31
6	5·82	50·25	5·73	5·73	3·73	3·73
7	7·35	71·24	7·26	7·54	4·12	4·26
8	14·73	151·29	14·64	13·63	5·18	4·82
9	50·23	510·70	Die Formel verliert ihre Gültigkeit.			
10	—	—				

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **52**, 164 (1907).

[2]) Die Werte wurden bereits veröffentlicht in Bul. Soc. Stiinte Roum. **26**, 71 (1923).

Die Löslichkeitskurve im Kohlenstofftetrachlorid-Alkoholgemisch ist völlig der im Chloroform-Alkoholgemisch analog. Die Formel gilt bis zu einer Alkoholkonzentration von 60% für das Gemisch.

4. Das System Äther—Alkohol.

Tabelle 7.

Nr.	100 g Lösung enthalten			Pikrinsäure in 100 g Gemisch	Alkohol in 100 g Gemisch
	Pikrinsäure	C_2H_5OH	$C_4H_{10}O$		
1	3·31	—	96·69	3·42	—
2	7·92	8·74	83·34	8·60	9·50
3	11·02	23·94	65·04	12·38	26·90
4	11·85	31·50	56·65	13·44	35·73
5	12·40	53·31	34·29	14·15	60·86
6	12·05	61·14	26·81	13·70	69·52
7	11·65	65·99	22·36	13·18	74·69
8	10·31	75·92	13·77	11·49	84·65
9	9·44	90·56	—	10·42	100·00

Tabelle 8.

$$S_c - S_0 = 1{\cdot}384 \cdot C^{0{\cdot}6275}.$$

Nr.	S_c	C	$S_c - S_0$		Pikrinsäure in 100 g Lösung	
			gef.	ber.	gef.	ber.
1	$S_0 = 3{\cdot}42$	—	—	—	—	—
2	9·50	10·49	6·08	6·05	7·92	7·89
3	16·94	36·81	13·52	13·30	11·02	10·89
4	20·91	55·60	17·49	17·23	11·85	11·72
5	36·16	155·46	32·74	32·84	12·40	12·43
6	44·94	228·05	41·52	41·76	12·05	12·10
7	52·10	295·12	48·68	49·10	11·65	11·73
8	74·87	551·34	71·45	72·67	10·31	10·46
9	—	—	—	—	—	—

Die Löslichkeitskurve zeigt ein Maximum für eine Alkoholkonzentration von etwa 61%. Sie ist der des Systems Benzol—Alkohol analog, aber in vorliegendem Falle ist die Anwendbarkeit unserer Formel viel grösser. Sie gilt bis zu einer Alkoholkonzentration von 85%, d. h. auch für Konzentrationen, die jenseits des Löslichkeitsmaximums liegen, während sie für das System Benzol—Alkohol nur für den aufsteigenden Ast der Kurve Gültigkeit zeigte.

5. Das System Wasser—Alkohol.

Tabelle 9.

Nr.	100 g Lösung enthalten			Pikrinsäure in 100 g Gemisch	C_2H_5OH in 100 g Gemisch
	Pikrinsäure	C_2H_5OH	H_2O		
1	2·85	—	97·15	2·93	—
2	0·90	7·65	91·45	0·91	7·72
3	1·25	18·27	90·48	1·26	18·50
4	1·41	21·10	77·49	1·43	21·40
5	1·87	28·18	69·95	1·90	28·72
6	2·53	36·18	61·29	2·59	37·12
7	3·64	42·07	54·29	3·78	43·66
8	4·30	54·04	41·66	4·49	56·47
9	5·71	68·14	26·15	6·05	72·27
10	7·78	80·84	11·38	8·44	87·66
11	9·44	90·56	—	10·42	100·00

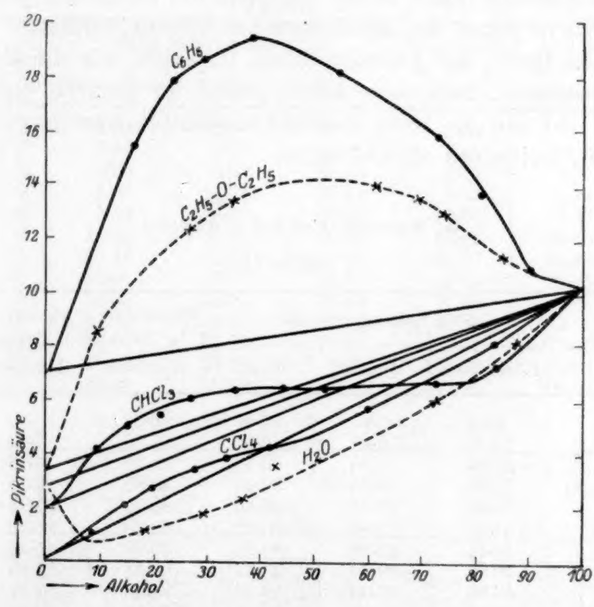


Fig. 1.

Für das System Wasser—Alkohol hat die Kurve bei einer Alkoholkonzentration von etwa 7% ein Minimum. In dem Gebiet der Kurve, wo $S_c - S_0$ negativ wird, hat die Formel keine Gültigkeit. Sie bewährt sich nur zwischen Alkoholkonzentrationen von 37% bis 87·5% des binären Gemisches.

Tabelle 10. $S_c - S_0 = 0.01314 \cdot C^{1.2966}$.

Nr.	S_c	C	$S_c - S_0$		Pikrinsäure in 100 g Lösung	
			gef.	ber.	gef.	ber.
1	$S_0 = 2.93$	—	—	—	—	—
2	0.98	8.38	−1.95			
3	1.38	20.19	−1.55			
4	1.82	27.23	−1.11	Die Formel gilt nicht.		
5	2.67	40.29	−0.26			
6	4.13	59.03	1.20			
7	6.70	77.49	3.77	3.70	3.64	3.60
8	10.32	129.71	7.39	7.22	4.30	4.23
9	21.83	260.57	18.90	17.83	5.71	5.44
10	68.36	710.37	65.43	65.44	7.78	7.78
11	—	—	—	—	—	—

In vorliegendem Falle ist der Exponent der Gleichung grösser als 1, weil die Kurve gegen die Abszissenachse konvex verläuft.

Mit den Daten der Tabellen 1 bis 10 haben wir die Kurven der Fig. 1 konstruiert, mit dem Alkoholgehalt im binären Gemisch als Abszissen und den für 100 g Löslichkeitsgemisch berechneten Löslichkeiten der Pikrinsäure als Ordinaten.

6. System Benzol—Aceton.

Tabelle 11.

Nr.	100 g Lösung enthalten			Pikrinsäure in 100 g Gemisch	Aceton in 100 g Gemisch
	Pikrinsäure	Aceton	C_6H_6		
1	6.49	—	93.51	6.94	—
2	17.80	5.84	76.36	21.65	7.10
3	25.66	10.95	63.39	34.52	14.73
4	33.30	16.25	50.45	49.89	24.35
5	37.80	19.74	42.46	60.77	31.74
6	41.17	22.84	35.99	69.98	38.82
7	44.44	25.26	30.30	79.99	45.46
8	46.65	29.68	23.67	87.44	55.63
9	48.56	33.06	18.38	94.40	64.27
10	52.96	34.39	12.65	112.58	73.11
11	62.25	30.76	6.99	164.90	81.48
12	66.01	33.99	—	194.20	100.00

Die Löslichkeitskurve der Pikrinsäure im System Benzol—Aceton folgt der Linie der Additivität bis zu einer Acetonkonzentration von ungefähr 24%. Die Formel bewährt sich bis zu einer Acetonkonzentration von 73%.

Tabelle 12. $S_c - S_0 = 2{\cdot}631 \cdot C^{0{\cdot}895}$.

Nr.	S_c	C	$S_c - S_0$		Pikrinsäure in 100 g Lösung	
			gef.	ber.	gef.	ber.
1	$S_0 = 6{\cdot}94$	—	—	—	—	—
2	23·31	7·65	16·37	16·26	17·80	17·73
3	40·47	17·27	33·53	33·69	25·66	25·73
4	66·01	32·21	59·07	58·85	33·30	33·23
5	89·02	46·49	82·08	81·74	37·80	37·71
6	114·39	63·46	107·45	107·98	41·17	41·28
7	146·66	83·36	139·72	137·84	44·44	44·12
8	197·08	125·39	190·14	198·64	46·65	47·70
9	264·20	179·87	257·26	274·35	48·56	50·12
10	418·65	271·86	411·71	397·06	52·96	52·07
11	890·56	440·06	Die Formel gilt nicht mehr.			
12	—	—				

7. Das System Chloroform—Aceton.

Tabelle 13.

Nr.	100 g Lösung enthalten			Pikrinsäure in 100 g Gemisch	Aceton in 100 g Gemisch
	Pikrinsäure	Aceton	$CHCl_3$		
1	1·99	—	98·01	2·03	—
2	3·34	5·08	91·58	3·46	5·26
3	5·05	8·80	86·15	5·32	9·27
4	8·03	14·04	77·93	8·73	15·27
5	9·80	16·66	73·54	10·86	18·47
6	16·42	23·76	59·82	19·65	28·43
7	21·12	27·05	51·83	26·77	34·29
8	29·61	31·77	38·62	42·06	45·13
9	38·05	34·15	27·80	61·42	55·12
10	47·05	34·69	18·26	88·86	65·51
11	56·96	31·59	11·45	132·34	73·40
12	61·82	32·20	5·98	161·92	84·34
13	66·01	33·99	—	194·20	100·00

Tabelle 14. $S_c - S_0 = 0{\cdot}115 \cdot C^{1{\cdot}459}$.

Nr.	S_c	C	$S_c - S_0$		Pikrinsäure in 100 g Lösung	
			gef.	ber.	gef.	ber.
1	$S_0 = 2{\cdot}03$	—	—	—	—	—
2	3·65	5·55	1·62	1·43	3·34	3·17
3	5·86	10·21	3·83	3·49	5·05	4·77
4	10·30	18·02	8·27	8·04	8·03	7·86
5	13·33	22·65	11·30	11·25	9·80	9·77
6	27 45	39·72	25·42	25·68	16·42	16·55
7	40·75	52·19	38·72	38·36	21·12	20·97
8	76·67	82·26	74·64	74·83	29·61	29·66
9	136·87	122·84	134·84	134·88	38·05	38·06
10	257·67	189·98	255·64	255·92	47·05	47·08
11	497·47	275·89	495·44	442·72	56·96	54·19
12	1033·78	538·46	1031·75	1182·40	61·82	64·97
13	—	—	—	—	—	—

Die Löslichkeitskurve im Gemisch Chloroform—Aceton verläuft unterhalb der Linie der Additivität, ohne ein Minimum zu zeigen. Die Formel gilt bis zu einer Acetonkonzentration von 84%.

8. Das System Kohlenstofftetrachlorid—Aceton.

Tabelle 15.

Nr.	100 g Lösung enthalten			Pikrinsäure in 100 g Gemisch	Aceton in 100 g Gemisch
	Pikrinsäure	Aceton	CCl_4		
1	0·09	—	99·91	0·09	—
2	1·43	4·10	94·47	1·45	4·16
3	3·48	7·99	88·53	3·61	8·28
4	7·72	13·86	78·42	8·37	15·02
5	10·69	18·15	71·16	11·97	20·32
6	15·48	22·70	61·82	18·31	26·86
7	20·95	27·10	51·95	26·50	34·28
8	25·80	30·52	43·68	34·77	41·13
9	32·31	34·81	32·88	47·73	51·42
10	44·30	40·05	15·65	79·53	71·90
11	47·45	42·56	9·99	90·29	80·99
12	66·01	33·99	—	194·20	100·00

Tabelle 16. $S_c - S_0 = 0{\cdot}203 \cdot C^{1{\cdot}335}$.

Nr.	S_c	C	$S_c - S_0$		Pikrinsäure in 100 g Lösung	
			gef.	ber.	gef.	ber.
1	$S_0 = 0{\cdot}09$	—	—	—	—	—
2	1·51	4·34	1·42	1·44	1·43	1·44
3	3·93	9·02	3·84	3·82	3·48	3·46
4	9·84	17·67	9·75	9·39	7·72	7·46
5	15·02	25·51	14·93	15·33	10·69	10·94
6	25·04	36·72	24·95	24·93	15·48	15·47
7	40·32	52·16	40·23	39·82	20·95	20·73
8	59·06	69·87	58·97	58·83	25·80	25·75
9	98·27	107·87	98·18	102·44	32·31	33·24
10	283·07	255·91	282·98	Die Formel gilt nicht mehr.		
11	474·97	426·03	474·88			
12	—	—	—			

Die Löslichkeitskurve ist völlig der des Systems Chloroform—Aceton analog, wie man überhaupt in zahlreichen Fällen bei binären Gemischen Analogien zwischen Kohlenstofftetrachlorid und Chloroform als Komponenten gefunden hat. Für System 8 hat die Formel bis zu einer Acetonkonzentration von 51% Gültigkeit.

9. Das System Wassér—Aceton.

Tabelle 17.

Nr.	100 g Lösung enthalten			Pikrinsäure in 100 g Gemisch	Aceton in 100 g Gemisch
	Pikrinsäure	Aceton	Wasser		
1	2·85	—	97·15	2·93	—
2	1·87	7·87	90·26	1·91	8·02
3	2·53	12·05	85·42	2·60	12·36
4	4·01	16·29	79·70	4·18	16·97
5	6·73	25·88	67·39	7·21	27·75
6	9·64	31·77	58·59	10·67	35·16
7	13·10	37·78	49·12	15·07	43·47
8	21·04	45·78	33·18	26·65	57·98
9	27·24	48·10	24·66	37·44	66·11
10	41·35	47·20	11·45	70·50	80·48
11	51·50	43·61	4·89	106·18	89·92
12	66·01	33·99	—	194·20	100·00

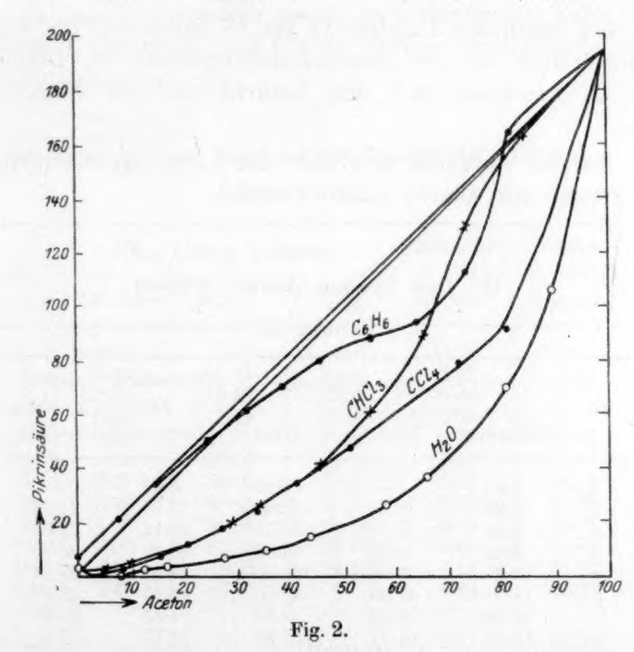


Fig. 2.

Die Löslichkeit von Pikrinsäure in einem Aceton—Wassergemisch zeigt ein Minimum für eine Acetonkonzentration unterhalb 8%. Die Kurve entspricht der der Löslichkeit in Alkohol—Wasser. Diese spezifische Wirkung des Wassers kann man seiner starken Dissoziationskraft zuschreiben.

Tabelle 18. $S_c - S_0 = 0{\cdot}019 \cdot C^{1{\cdot}6379}$.

Nr.	S_c	C	$S_c - S_0$		Pikrinsäure in 100 g Lösung	
			gef.	ber.	gef.	ber.
1	$S_0 = 2{\cdot}93$	—	—	—	—	—
2	2·07	8·72	—0·86	Die Formel gilt nicht.		
3	2·96	14·11	0·03			
4	5·03	20·44	2·10	2·65	4·01	4·43
5	9·99	38·40	7·06	7·48	6·73	6·99
6	16·45	54·22	13·52	13·16	9·64	9·45
7	26·67	76·91	23·74	23·32	13·10	12·92
8	63·41	137·97	60·48	60·74	21·04	21·11
9	110·46	195·05	107·53	107·10	27·24	27·16
10	361·13	412·23	358·20	364·80	41·35	41·79
11	1053·17	891·82	1050·24	Die Formel gilt nicht.		
12	—	—	—			

Mit den Daten der Tabellen 11 bis 18 haben wir die Kurven der Fig. 2 konstruiert mit den Acetonkonzentrationen im Lösungsmittelgemisch als Abszissen, mit den Löslichkeiten der Pikrinsäure als Ordinaten.

Alle Kurven verlaufen unterhalb der Linie der Additivität. Dies ist für Systeme mit Aceton charakteristisch.

10. Das System Äther—Benzol.

Tabelle 19.

Nr.	100 g Lösung enthalten			Pikrinsäure in 100 g Gemisch	Benzol in 100 g Gemisch
	Pikrinsäure	Benzol	Äther		
1	3·31	—	96·69	3·42	—
2	7·20	10·71	82·09	7·76	11·54
3	9·21	20·00	70·79	10·14	22·03
4	9·82	26·09	64·09	10·89	28·93
5	10·95	33·09	55·96	12·30	37·16
6	11·86	40·09	48·05	13·45	45·47
7	12·61	55·02	32·37	14·43	62·96
8	13·13	61·77	25·10	15·11	71·11
9	12·66	69·00	18·34	14·50	79·00
10	11·41	78·56	10·03	12·88	88·68
11	10·01	83·90	6·09	11·12	93·24
12	6·49	93·51	—	6·94	100·00

Die Löslichkeitskurve dieses Systems zeigt ein Maximum für eine Benzolkonzentration von etwa 70%. Die mit Hilfe der Formel be-

Tabelle 20. $S_c - S_0 = 0{\cdot}7245 \cdot C^{0{\cdot}7601}$.

Nr.	S_c	C	$S_c - S_0$		Pikrinsäure in 100 g Lösung	
			gef.	ber.	gef.	ber.
1	$S_0 = 3{\cdot}42$	—	—	—	—	—
2	8·77	13·05	5·35	5·11	7·20	7·02
3	13·01	28·25	9·59	9·18	9·21	8·95
4	15·32	40·71	11·90	12·12	9·82	9·95
5	19·57	59·13	16·15	16·10	10·95	10·93
6	24·68	83·43	21·26	20·91	11·86	11·71
7	38·95	169·97	35·53	35·92	12·61	12·72
8	52·31	246·09	48·89	47·59	13·13	12·85
9	69·03	376·23	65·61	65·70	12·66	12·67
10	113·76	783·25	110·34	114·73	11·41	11·80
11	164·37	1377·67	160·95	176·65	10·01	10·86
12	—	—	—	—	—	—

rechneten Löslichkeiten stimmen genau. In vorliegendem Falle bewährt sich die Formel, besser als wie für die übrigen Systeme, bis zu einer Benzolkonzentration von 93%.

11. Das System Kohlenstofftetrachlorid—Benzol.

Tabelle 21.

Nr.	100 g Lösung enthalten			Pikrinsäure in 100 g Gemisch	Benzol in 100 g Gemisch
	Pikrinsäure	Benzol	CCl_4		
1	0·09	—	99·91	0·09	—
2	0·31	8·07	91·62	0·31	8·12
3	0·40	10·43	89·17	0·40	10·47
4	0·55	15·49	83·96	0·55	15·58
5	0·92	21·23	77·85	0·93	21·43
6	1·55	28·63	69·82	1·57	29·08
7	2·08	33·80	64·12	2·12	34·52
8	3·10	40·65	56·25	3·20	41·95
9	4·56	50·88	44·56	4·78	53·31
10	6·06	69·35	24·59	6·45	73·82
11	6·69	78·93	14·38	7·17	84·59
12	6·49	93·51	—	6·94	100·00

Die Löslichkeitskurve der Pikrinsäure in Kohlenstofftetrachlorid—Benzol-Gemischen liegt für niedere Benzolkonzentrationen unterhalb der Linie der Additivität, während sie für Konzentrationen über 37% oberhalb dieser Linie verläuft und bei etwa 85% Benzol ein Maximum hat. Die Formel gilt bis zu einer Benzolkonzentration von etwa 55% im Lösungsmittelgemisch.

Tabelle 22. $S_c - S_0 = 0{\cdot}0091 \cdot C^{1{\cdot}4705}$.

Nr.	S_c	C	$S_c - S_0$		Pikrinsäure in 100 g Lösung	
			gef.	ber.	gef.	ber.
1	$S_0 = 0{\cdot}09$	—	—	—	—	—
2	0·34	8·81	0·25	0·22	0·31	0·28
3	0·45	11·70	0·36	0·34	0·40	0·38
4	0·65	18·45	0·56	0·66	0·55	0·63
5	1·18	27·27	1·09	1·17	0·92	0·98
6	2·22	41·00	2·13	2·14	1·55	1·56
7	3·24	52·71	3·15	3·10	2·08	2·06
8	5·51	72·27	5·42	4·93	3·10	2·83
9	10·23	114·18	10·14	9·65	4·56	4·35
10	24·64	282·02	24·55	Die Formel verliert ihre Gültigkeit.		
11	46·52	548·89	46·63			
12	—	—	—			

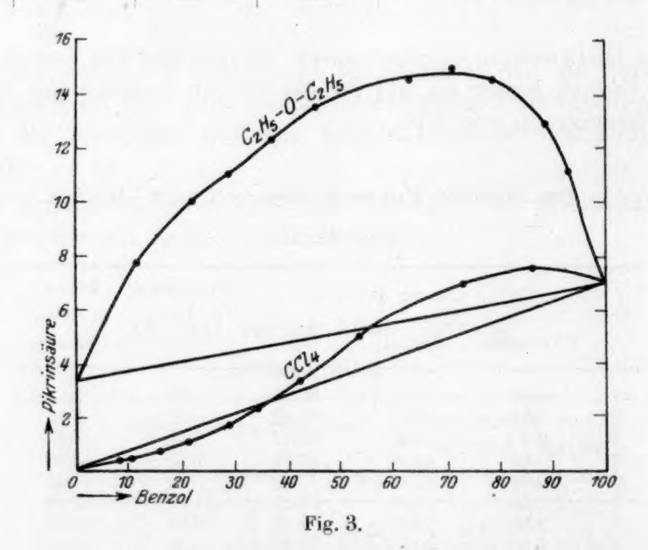


Fig. 3.

Mit den Daten der Tabellen 19 bis 22 sind die Kurven der Fig. 3 gezeichnet mit den Benzolkonzentrationen im Lösungsmittelgemisch als Abszissen und den Löslichkeiten der Pikrinsäure als Ordinaten.

Zusammenfassung.

Die Löslichkeitskurven der Pikrinsäure in Gemischen zweier organischer Lösungsmittel zeigen verschiedene Formen.

Für Systeme mit Benzol oder Äther als einer Komponente erhält man positive Kurven mit einem gut ausgeprägtem Maximum. Träg

man dem Umstand Rechnung, dass Pikrinsäure mit Benzol chemische Verbindungen gibt, kann man diese Klasse von Kurven als Vertreter der Fälle betrachten, in denen sich die gelöste Substanz mit dem Lösungsmittel chemisch verbindet. Selbst im System Benzol—Aceton kann man einen von den übrigen Aceton enthaltenden Systemen abweichenden Verlauf der Kurve beobachten.

Für Systeme mit Wasser als einer Komponente erhält man negative Kurven mit einem Minimum für geringe Konzentrationen des organischen Zusatzlösungsmittels (Alkohol oder Aceton).

Für Systeme mit Aceton als einer Komponente erhält man negative Löslichkeitskurven.

Negative Kurven mit und ohne Minimum sind charakteristisch für Lösungsmittel mit grosser dissoziierenden Kraft.

Für Systeme mit Chloroform oder Kohlenstofftetrachlorid im Gemisch mit Alkohol oder Benzol schliesslich erhält man eine Zwischenform von Kurven mit positivem und negativem Zweig, die folglich die Linie der Additivität schneiden müssen. In diesem Falle scheinen die spezifischen Eigenschaften der binären Gemische durch den Kurvenverlauf ausgedrückt zu sein.

Man erhält also für die Löslichkeit der Pikrinsäure in Lösungsmittelgemischen dieselben verschiedenen Möglichkeiten wie für den Dampfdruck binärer Gemische.

Trotzdem haben wir keinerlei Parallelismus zwischen Löslichkeitsänderung und Änderung irgendwelcher anderer Eigenschaften der untersuchten binären Gemische finden können, sicherlich auf Grund von Beziehungen, die zwischen der Pikrinsäure und den Lösungsmitteln bestehen. Es ist möglich, dass die Eigenschaften binärer Gemische die Löslichkeit einer Substanz in dem betreffenden Gemisch beeinflussen, aber es ist sicher, dass in erster Linie Verbindungsbildung, Dissoziation usw. der gelösten Substanz zur Geltung kommt.

Was die Anwendbarkeit unserer Formel betrifft, so ist sie hinreichend gut. Die Formel gilt in gewissen Fällen über ein sehr grosses Konzentrationsintervall, z. B. zwischen 5 und 80 bis 90% eines Lösungsmittels, d. h. sie umfasst beinahe alle zwischen den beiden Komponenten nur möglichen Gemische.

Man kann also die Löslichkeitsänderung berechnen unter Zugrundelegung der Formel

$$S_c - S_0 = K \cdot C^p,$$

in der K und p Konstanten bedeuten, $S_c - S_0$ die Löslichkeitssteigerung und C die Konzentration des Zusatzlösungsmittels berechnet für 100 g des anderen Lösungsmittels.

Es sei ausdrücklich betont, dass diese Formel die Löslichkeitsänderung für jede Form der Löslichkeitskurve beschreibt, sei diese positiv oder negativ, mit Ausnahme der negativen Kurven mit Minimum. In diesem Falle gilt die Formel nur für die Stellen der positiven Werte von $S_c - S_0$.

Abgesehen von unseren Werten gibt auch die Formel die Messungen anderer Autoren besser wieder als die anderen vorgeschlagenen empirischen Formeln.

Bukarest, Institut für Agrikulturchemie der Universität.

Der Reaktionsmechanismus des photochemischen Jodwasserstoffzerfalls.

Von

K. F. Bonhoeffer und L. Farkas.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie u. Elektrochemie. Berlin-Dahlem.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 12. 27.)

Die Zersetzung des Jodwasserstoffs durch Licht in Jod und Wasserstoff ist eine besonders einfache photochemische Reaktion. Trotzdem war in der Frage nach dem Mechanismus des Zerfalls keine Einigkeit zu erzielen. Das lag daran, dass man sich von der primären Wirkung des Lichts widersprechende Vorstellungen machte. Diese Vorstellungen betrafen nicht nur den speziellen Fall des Jodwasserstoffs, sondern waren ganz allgemeiner Natur.

Unsere zunehmende Kenntnis der Molekülspektren hat in letzter Zeit eine Klärung dieser Fragen ermöglicht. Man kann nämlich aus dem Absorptionsspektrum Aufschlüsse über die Natur des Primärprozesses erhalten. Besteht der primäre Prozess, wie es von Stern und Volmer[1]) vorgeschlagen wurde, in einer Molekülanregung, bei der das Molekül in einen bestimmten Quantenzustand höherer Energie und grösserer Reaktionsfähigkeit versetzt wird, so ist ein aus diskreten Linien bestehendes Spektrum zu erwarten. Findet eine primäre Zerlegung statt, so muss jedenfalls das Spektrum kontinuierlich sein[2]). Beim HJ ist unabhängig voneinander von Gerke und Tingey[3]) in

[1]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **19**, 275 (1920).

[2]) Für die Möglichkeit, dass ein Molekül zunächst Elektronenenergie aufnimmt und diese dann spontan nach Art eines Auger-Prozesses in Dissoziationsenergie der Kerne übergeht, wollen wir zum Unterschied von primärer Zerlegung den Ausdruck „direkte“ Zerlegung reservieren. „Direkt“ soll ausdrücken, dass zur Dissoziation keine Vermittlung von Stössen erforderlich ist. Ein solcher Prozess kann zur Deutung der Henrischen Prädissoziationsspektren herangezogen werden. Vgl. eine demnächst erscheinende Mitteilung über die photochemische NH_3-Zersetzung.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1838 (1926).

Cambridge Mass. sowie von Bonhoeffer und Steiner[1]) — in diesem Falle mit hoher Dispersion — ein kontinuierliches Spektrum nachgewiesen und auf einen primären Dissoziationsprozess geschlossen worden.

Durch die Untersuchungen von J. Franck und seinen Mitarbeitern[2]) sowie Terenin[3]) ist im Laufe der letzten zwei Jahre die Möglichkeit eines solchen Zerfalls eines Moleküls ausser Frage gestellt worden. Es ergab sich hier, dass im allgemeinen eine gewisse Analogie zwischen Molekülspektren und Atomspektren insofern besteht, als in beiden Fällen neben dem diskreten Termspektrum ein kontinuierliches vorhanden ist. Während sich beim Atom das Kontinuum an die Seriengrenze (Ionisierungsarbeit) anschliesst und einer Trennung in Ion + Elektron entspricht, entspricht es beim Molekül, wo es sich an eine „Konvergenzstelle" der Bandkanten (Dissoziationsarbeit) anschliesst, der Trennung in neutrale Atome, von denen das eine häufig angeregt ist.

Danach wird man sagen können, dass die Alternative „Molekülanregung oder Moleküldissoziation durch Licht" nicht allgemein entschieden werden kann, sondern eine Behandlung von Fall zu Fall erfordert.

Beim Jodwasserstoff führt die Dissoziationsauffassung nach Warburg zu folgendem Schema: $HJ = H + J$, $H + HJ = H_2 + J$, $J + J = J_2$. Dabei ergibt sich eine natürliche Erklärung für den Warburgschen Befund, dass pro Quant zwei Moleküle zerfallen und dass dieser Umsatz unabhängig von indifferentem Gaszusatz erfolgt, wie von Bodenstein[4]) nachgewiesen wurde.

Nach der Auffassung der Molekülanregung erfolgt die Reaktion nach dem Schema HJ (angeregt) $+ HJ = H_2 + J_2$, wodurch auch der Faktor zwei erklärt wird. Als Variante dieser Auffassung bleibt die Möglichkeit, dass HJ (angeregt) bei einem Stosse sekundär in $H + J$ zerfällt und die Produkte dann nach dem Warburgschen Schema reagieren.

Die hier mitgeteilten Versuche entscheiden für den Warburgschen Mechanismus. Nur bei ihm bleibt die Lichtempfindlichkeit des Systems

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **122**, 287 (1926).

[2]) J. Franck, Zeitschr. f. physik. Chemie, Oxfordband, 1926, Dymond, Zeitschr. f. Physik **34**, 553 (1925); Kuhn, Zeitschr. f. Physik **39**, 77 (1926); Kondratjew, Zeitschr. f. Physik **39**, 191 (1926); Franck, Kuhn, Rollefson, Zeitschr. f. Physik **43**, 155 (1927); Hogness und Franck, Zeitschr. f. Physik **44**, 26 (1927); H. Sponer, Ergebn. d. exakt. Naturw. 1927.

[3]) Zeitschr. f. Physik **37**, 98 (1926); **44**, 713 (1927).

[4]) Bodenstein und Lieneweg, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 124 (1926).

auch bei niederen Drucken dieselbe, während nach den anderen Auffassungen Fluoreszenz statt chemischer Reaktion auftreten müsste. Zunächst behandeln wir daher Fluoreszenzversuche und Prüfung des Äquivalentgesetzes bei niederen Drucken[1]), darauf gehen wir zum Hauptteil, dem Nachweis der intermediär gebildeten freien Atome über.

A. Fluoreszenzversuche.

Die Untersuchung auf Fluoreszenz geschah wegen der Zersetzlichkeit des Jodwasserstoffs im strömenden Gase. Zu dem Zwecke wurde eine ähnliche Apparatur benutzt, wie sie Bonhoeffer und Steiner[2]) zu ihren Absorptionsversuchen verwendeten. Der Druck wurde in diesen Versuchen mit dem Mac Leod gemessen. Dies war zwar nach einiger Zeit mit HgJ und HgJ_2 beschlagen, erwies sich aber, wenn es nur für die Dauer der Druckmessung an die Apparatur angeschlossen war, als brauchbar. Durch Einschalten entsprechender Kapillaren wurde der Druck in der Quarzzelle zwischen 0·0075 bis 2 mm Hg variiert.

Als Lichtquelle diente eine Hg-Lampe von Heraeus.

Es wurde ein Steinheilscher Quarzspektrograph benutzt (Type QD) mit geringer Dispersion, aber extremer Lichtstärke. Das Kollimatorobjektiv hatte eine relative Öffnung 1 : 4·35, das Kameraobjektiv 1 : 3·34.

Um einen Anhaltspunkt zu bekommen, wieviel Quanten von dem Fluoreszenzgefäss ausgestrahlt werden müssen, um eine merkliche Schwärzung auf der Platte im Spektrographen hervorzurufen, haben wir die Empfindlichkeit unserer Anordnung auf folgendem Wege annähernd bestimmt. Wir haben an Stelle der Quarzzelle, wo die Fluoreszenz zu erwarten war, die Quarzlampe angebracht und die durch sie hervorgerufene Schwärzung studiert. Das Kollimatorobjektiv des Spektrographen war in beiden Fällen „ausgefüllt", d. h. die Abmessung der Lichtquellen war grösser als die durch das Öffnungsverhältnis bestimmte Basis des Lichtkegels. Ein Fünftel der Quarzlampe fällt innerhalb dieses Kegels. Die Quarzlampe, die $3{\cdot}3 \cdot 10^{21}$ Quanten pro Stunde bei 2537 Å ausstrahlt (siehe weiter unten), ruft in 0·01 sec eine starke Schwärzung hervor. Also kann man bei dieser Anordnung $3{\cdot}3 \cdot 10^{21} \cdot \frac{1}{5}\, 0{\cdot}01 \cdot \frac{1}{3600} = 1{\cdot}9 \cdot 10^{15}$ Quanten nachweisen. Wenn man die geometrischen Abmessungen des Fluoreszenzgefässes berücksichtigt, so kommt man zu dem Schlusse, dass dort

---

[1]) Inzwischen sind von Lewis-Versuche über das Äquivalentgesetz mitgeteilt worden. S. 239.

[2]) Loc. cit.

$7{\cdot}6 \cdot 10^{15}$ insgesamt in der Gegend 2537 ausgestrahlte Quanten eine starke Schwärzung hätten hervorrufen müssen.

Das gilt zunächst nur für ein aus diskreten Linien bestehendes Spektrum, wie es als Resonanzstrahlung bei niedrigem Druck zu erwarten gewesen wäre. Aber selbst noch für den Fall einer annähernd kontinuierlichen Reemission bekäme man eine merkliche Schwärzung. Davon haben wir uns dadurch überzeugt, dass wir den Spektrographen so unscharf stellten, dass die Breite der Linien fast die ganze Länge des Spektrums bedeckte.

Das aus der 2537-Linie entstehende Band war noch gut sichtbar. Es wurde gewöhnlich 4 bis 5 Stunden belichtet. Zur Kontrolle wurde eine Vergleichsaufnahme auf dieselbe Platte ohne Jodwasserstoff ebenfalls bei ununterbrochener Beleuchtung gemacht. Die beiden Aufnahmen unterschieden sich in keinem Falle (wenigstens bei Drucken unter 1 mm *Hg*) voneinander. Es war auf den Platten nur das Streulicht der *Hg*-Lampe, das in den Spektrographen kam, vorhanden. Nach obigen Angaben über die absolute Empfindlichkeit der Fluoreszenzanordnung wurden weniger als $7{\cdot}6 \cdot 10^{15}$ Quanten pro Stunde ausgestrahlt. Dieses Resultat wird weiter unten quantitativ diskutiert[1]. Aber schon qualitativ durch Vergleich mit der Fluoreszenzfähigkeit anderer Gase unter entsprechenden Bedingungen wird man sagen können, dass dieser Befund dafür spricht, dass der Jodwasserstoff durch ultraviolettes Licht nicht angeregt, sondern in einem Akt primär durch das Licht dissoziiert wird.

Bei höheren Drucken in langsamer Strömung waren einige ultraviolette Jodbanden zu beobachten. Es liess sich zeigen, dass sie durch Anregung des photochemisch gebildeten J_2 entstanden waren und nicht etwa durch Stoss eines angeregten HJ-Moleküls mit einem anderen HJ und Übertragung der Energie auf das Jod nach dem Schema

$$HJ' + HJ = H_2 + J_2'.$$

Zu diesem Zweck wurde ein seitliches Rohr an der Quarzzelle angesetzt und dieses mit Acetonkohlensäure gekühlt. Im ersteren Falle (primäre Anregung) muss dadurch der Partialdruck des Jods praktisch auf Null sinken und damit die Jodfluoreszenz verschwinden. Am zweiten Mechanismus wird nichts geändert. Der Versuch entschied, wie gesagt dafür, dass die Jodfluoreszenz durch Anregung von J_2 durch die *Hg*-Lampe entstanden ist; denn sie verschwand völlig bei Kühlung mit Acetonkohlensäure.

---

[1]) Siehe S. 240 und 241.

B. Äquivalentgesetz bei niedrigen Drucken[1]).

Die primäre Dissoziation wird weiterhin erwiesen dadurch, dass man bei den niedrigsten Drucken eine merkliche Zersetzung findet.

Wir haben bei der Fluoreszenzanordnung einerseits die Zahl der auffallenden wirksamen Quanten, andererseits die bei verschiedenen Drucken zersetzte Menge Jodwasserstoff bestimmt.

Es ist aber zu bemerken, dass die folgenden Messungen keinen Anspruch auf grössere Genauigkeit machen, als sie für unsere Fragestellung erforderlich ist. Die Zahl der einfallenden Quanten kann mit dieser Anordnung natürlich nicht direkt bestimmt werden, ebensowenig die der absorbierten. Als photochemisch wirksame Linie kommt nur 2537 Å in Betracht; die von der Lampe in dieser Linie ausgestrahlte Energie haben wir gesondert mit Thermosäule und Galvanometer bestimmt. Wegen der notwendigen Kenntnis des Extinktionskoeffizienten des erforderlichen Filters haben wir die Intensität der grünen Linie 5460 Å bestimmt und aus den Angaben von E. Ladenburg[2]) auf 2537 Å umgerechnet.

Für die Zahl der in der 2537-Linie ausgestrahlten Quanten pro Stunde ergeben sich $3{\cdot}3 \cdot 10^{21}$ Quanten pro Stunde.

Die zersetzte Menge Jodwasserstoff wurde auf zwei Wegen bestimmt. HJ und J_2 wurden gemeinsam ausgefroren und in Wasser gelöst und das Jod mit $^1/_{100}$ norm. Natriumthiosulfatlösung titriert. Die äquivalente Menge Wasserstoff wurde in eine vorher auf Hochvakuum evakuierte Kugel von bekanntem Volumen gepumpt und ihr Druck gemessen. Beide Methoden ergaben hinreichend übereinstimmende Resultate.

In folgender Tabelle sind die Resultate dreier Versuche zusammengestellt.

---

[1]) Nach Niederschrift der Arbeit erschienen einige ausführlichere Angaben von B. Lewis [Proc. Nat. Acad. **13**, 720 (1927)] über seine Prüfung des Äquivalentgesetzes bei niedrigen Drucken [Nature **119**, 493 (1927)]. Er findet die Quantenausbeute zu 2·35 bzw. 2·36. Im Hinblick auf die Schwierigkeit, die geringen Extinktionskoeffizienten (3·7%) bei seinen Bedingungen bei 2530 Å) zu messen, möchten wir darin nicht mehr als eine grössenordnungsweise Bestätigung des Äquivalentgesetzes sehen. Wir halten das Verfahren, die Extinktionskoeffizienten aus den Warburgschen Messungen zu extrapolieren, in unserem Falle für geeigneter. Daher glauben wir, dass man auf die Überschreitung des theoretischen Wertes kein Gewicht legen darf; jedenfalls erscheint der von Lewis vorgeschlagene Mechanismus zur Deutung dieses Überschreitens unwahrscheinlich. Eine exakte Bestimmung der Quantenausbeute erscheint bei niedrigen Drucken sehr schwierig, zumal die auf S. 245ff. beschriebenen Effekte dabei zu berücksichtigen wären.

[2]) Physik. Zeitschr. **5**, 525 (1904).

Druck in Millimeter Hg	Zahl der zersetzten HJ-Moleküle pro Stunde	
	aus J_2 bestimmt	aus H_2 bestimmt
0·0075	$2{\cdot}2 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{17}$
0·07	$3{\cdot}5 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{17}$
0·5	$15 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{18}$

Dieser grosse photochemische Umsatz ist von vornherein zu erwarten, wenn man die primäre Dissoziation annimmt; dagegen ist er nicht zu verstehen bei Annahme einer primären Anregung des Moleküls. Das zeigt folgende Überlegung im einzelnen.

1. Findet primäre Zersetzung statt, so ist es gestattet, den Extinktionskoeffizienten mit dem Beerschen Gesetz für die niedrigen Drucke aus den Warburgschen Daten[1]) zu extrapolieren, da dann das Absorptionsspektrum kontinuierlich sein muss (in Übereinstimmung mit dem Experiment). Der Extinktionskoeffizient beträgt für die 2537-Linie 0·0126 bei 1 mm Hg und pro cm Schichtdicke.

Da bei unserer Anordnung etwa der vierte Teil der Gesamtstrahlung der Lampe durch die Quarzzelle geht und die Schichtdicke mit 3 cm angesetzt werden kann, so bekommt man für die absorbierte Energie

bei $p = 0{\cdot}0075$ mm Hg $2{\cdot}36 \cdot 10^{17}$ Quanten pro Stunde
„ $p = 0{\cdot}07$ „ Hg $2{\cdot}2 \cdot 10^{18}$ „ „ „
„ $p = 0{\cdot}5$ „ Hg $1{\cdot}57 \cdot 10^{19}$ „ „ „

Die Quantenausbeute beträgt also 0·3 bis 1·6 an Stelle von 2. Die Abweichung ist bei der Genauigkeit der obigen Messungen durchaus verständlich.

Es gilt also das Äquivalentgesetz, jedes absorbierte Quant zersetzt ein HJ-Molekül, und dies ist gerade bei Annahme der primären Dissoziation der Fall. Gilt aber das Äquivalentgesetz, so ist ausserdem das negative Ergebnis der Fluoreszenzversuche selbstverständlich.

2. Bei der Annahme der primären Anregung müssen offenbar bei diesen niedrigen Drucken viel mehr Quanten absorbiert werden, als man zersetzte Moleküle vorfindet. Bei einer Lebensdauer von 10^{-8} sec und einer mittleren Zeit zwischen zwei Stössen von $1{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$ sec (die Zahl der Atome pro Kubikzentimeter beträgt bei 0·0075 mm Druck

[1]) E. Warburg, Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss., S. 300. 1918.

$2{\cdot}7 \cdot 10^{14}$, der Durchmesser des HJ-Moleküls ungefähr $5 \cdot 10^{-8}$ cm) kommt nur jedes 10^5te bis 10^6te Molekül zur Reaktion. Wenn man also $3 \cdot 10^{17}$ zersetzte Moleküle pro Stunde vorfindet, so müssten $3 \cdot 10^{17} \cdot 10^5$ Quanten pro Stunde absorbiert werden, in Wirklichkeit wurden nur $8{\cdot}2 \cdot 10^{20}$ Quanten pro Stunde eingestrahlt. Während wir hier zu einem unmöglich grossen Wert für den Extinktionskoeffizienten kommen, ist der wirkliche Extinktionskoeffizient bei dieser Schichtdicke unmessbar klein.

Ein ebenso unmögliches Resultat bekommt man hinsichtlich der Fluoreszenz. Wir schlossen oben aus der nicht vorhandenen Fluoreszenz, dass weniger als $7{\cdot}6 \cdot 10^{15}$ Quanten pro Stunde ausgestrahlt werden, während man nach dieser Auffassung auf die unmögliche Zahl von $3 \cdot 10^{22}$ ausgestrahlter Quanten pro Stunde kommt. An diesem Resultat wird qualitativ nichts geändert, selbst wenn man nach Volmer und Stern[1]) erheblich grössere Wirkungsquerschnitte für die angeregten Moleküle einführt.

Der direkte chemische Nachweis der entstehenden Wasserstoff- bzw. Jodatome gelang uns nicht, da wir keine geeignete Substanz gefunden haben, die in Gegenwart von HJ und entstehendem J_2 als Reagenz für H-Atome benutzbar gewesen wäre. Deshalb wurde zum Nachweis der freien Atome ein anderer Weg eingeschlagen.

C. Nachweis der freien Atome durch Adsorptionsversuche.

Es ist durch die Versuche von Langmuir[2]) bekannt, dass, wenn man einen Wolframfaden in Wasserstoffatmosphäre von einigen Hundertstel Millimeter Hg zum Glühen bringt, der Druck im Gefäss allmählich absinkt und auch beim Ausschalten des Heizstromes der ursprüngliche Druck sich nicht wieder einstellt. Langmuir gab folgende Erklärung: Durch den glühenden Faden wird der Wasserstoff in seine Atome gespalten. Diese gelangen bei den angewendeten niedrigen Drucken ungehindert an die Wand und werden dort stark adsorbiert. Es wird also die Bildung der freien Atome für die Druckerniedrigung verantwortlich gemacht. Die adsorbierten Atome können, wie die Versuche weiter zeigten, schwer von der Wand entfernt werden, man kann sie nicht abpumpen, durch längeres Erhitzen der Wand werden sie auch nur zum Teil, und zwar dann als molekulares Gas wiedergewonnen.

---

1) Physik. Zeitschr. **20**, 183 (1919).
2) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1137 (1915).

Die Versuche von Cario und Franck[1]) zeigen, dass, wenn durch Stoss zweiter Art eines angeregten Hg-Atoms mit einem H_2-Molekül H-Atome entstehen, auch eine Erniedrigung des Wasserstoffdruckes eintritt, die sich ebenso wie dort durch Adsorption von H-Atomen deuten lässt.

Nach obigen Versuchen entstehen bei der photochemischen Zersetzung des Jodwasserstoffs auch freie Atome, und es ist zu erwarten, dass sie auch hier eine Druckerniedrigung durch ihre bevorzugte Adsorption bewirken. Ob ausser den H-Atomen auch das Jodatom stark adsorbiert wird, kann man von vornherein nicht sagen, aber es ist wahrscheinlich, dass es sich dabei um eine allgemeine Eigenschaft solcher freier Atome handelt. Wir haben also untersucht, ob auch in unserem Falle bei der photochemischen Zersetzung des Jodwasserstoffs eine Druckänderung eintritt. Die Versuche wurden dann auch auf HBr und J_2 ausgedehnt.

1. Versuchsanordnung.

Das Reaktionsgefäss war aus durchsichtigem Quarz hergestellt und war mit der eigentlichen Apparatur durch ein Quarz-Glasübergangsstück (von Schott und Genossen) verbunden. Zur Belichtung wurde auch hier eine davorgestellte vertikal brennende Heraeussche Quecksilberlampe verwendet. Viele Versuche wurden jedoch mit der weiter unten — bei den Versuchen mit festem Jodwasserstoff — näher beschriebenen Apparatur ausgeführt. Das wesentliche an dieser Anordnung war, dass das Reaktionsgefäss in die Hg-Lampe eingebaut war; dies ermöglichte den Jodwasserstoff etwa 50mal so intensiv als mit der Heraeuslampe zu belichten (Fig. 7).

In beiden Fällen war am Reaktionsgefäss ein Quarzfadenmanometer angebracht. Der Druck wird bei diesem Instrument durch Messung der Dämpfung des schwingenden Quarzfadens bestimmt. Die theoretische Formel für die Abhängigkeit der Halbwertszeit der Amplitude von dem Druck bzw. vom Molekulargewicht des zu messenden Gases lautet nach Haber[2]):

$$A = \left(\sum^i p_i \sqrt{M_i} + B\right) t. \tag{1}$$

A und B sind individuelle Konstanten des Instruments. A ist im wesentlichen proportional der Dicke des Fadens. B hängt von den

---

[1]) Zeitschr. f. Physik **11**, 161 (1922).

[2]) F. Haber und F. Kerschbaum, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 296 (1914).

lastischen Eigenschaften des Quarzes ab, ferner von der Art der Aufängung. B ist bei gleich dicken Fäden der Eigendämpfung proporional. t ist die Halbwertszeit in Sekunden, p_i sind die Drucke in lillimeter Hg, M_i die Molekulargewichte der Gase.

Ist $p = 0$, so ist $\frac{A}{B}$ die Halbwertszeit des Fadens im Vakuum. iese ist um so länger, je kleiner die Eigendämpfung ist. Es wurde ie von Coolidge[1]) vorgeschlagene Modifikation mit doppeltem Faden enutzt. In dieser Anordnung schwingen die Fäden in einer Ebene nd es lässt sich vor allem das Manometer leicht und sicher durch nklopfen in Schwingung bringen. Das war wesentlich, denn nur so t es möglich, in rascher Folge Druckmessungen auszuführen. Die äden waren etwa 9 cm lang und hatten einen Durchmesser von 0·02 is 0·025 cm. Bei den Aufhängepunkten waren sie jedoch wesentlich ünner; (nach dem Anschmelzen wurden sie an dieser Stelle etwas usgezogen). Dadurch wurde die Eigendämpfung des Manometers esentlich herabgesetzt. Die Halbwertszeit betrug bei einem Manoeter über $1\frac{1}{2}$ Stunde. Sie konnte mit etwa $\pm 1\%$ Genauigkeit betimmt werden.

In dem Druckbereich von 0·01 mm Hg an aufwärts für Luft ergab ich, dass man B, die Eigendämpfung, vernachlässigen konnte. Man onnte also den Druck aus der vereinfachten Formel

$$p = \frac{A'}{\sqrt{M}\,t} \tag{2}$$

erechnen.

Der Jodwasserstoff wurde durch eine Schleuse von 0·09 cm³ Inhalt die vorher vollständig evakuierte Apparatur eingefüllt. Die Schleuse urde aus einer Vorratskugel mit Jodwasserstoff von etwa 70 mm ruck aufgefüllt, indem ein Ansatz an der Kugel mit Aceton-Kohlenäuremischung gekühlt wurde. Der Schleuseninhalt ergab im Reaktionsefäss einen HJ-Druck von 0·03 bis 0·015 mm Hg.

Um zu vermeiden, dass Fettdämpfe in den Quarzteil der Apparatur elangen, war der Hahn, der das Reaktionsgefäss von der übrigen pparatur absperrte, nur am oberen Rande hauchartig gefettet und n Ausfriergefäss zwischen diesem und der Schleuse mit Acetonohlensäure gekühlt. Während der Versuchsdauer war dieser „ungettete“ Hahn geschlossen.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1637 (1923).

2. Versuche über die Druckabnahme bei unbelichtetem Jodwasserstoff.

Füllt man den Jodwasserstoff in die Apparatur, so nimmt sein Druck allmählich ab. Dieser Effekt störte zunächst das beabsichtigte Studium der Lichtreaktion und musste eliminiert werden. Wir haben daher den zeitlichen Abfall des *HJ*-Druckes verfolgt. Im folgenden sind einige so erhaltene Kurven dargestellt.

Als Ordinaten sind die Drucke in Hundertstel Millimeter *Hg* als Abszissen, die vom Augenblick des Einfüllens verstrichene Zeit in Minuten aufgetragen. Die beiden unteren Kurven sind im „eingebauten" Reaktionsgefäss (Fig. 7) angenommen. Man sieht gut, dass die Kurven etwa in den ersten 5 Minuten steiler abfallen, aber dann umbiegen und in kleiner Neigung zur Abszisse fast parallel zueinander verlaufen.

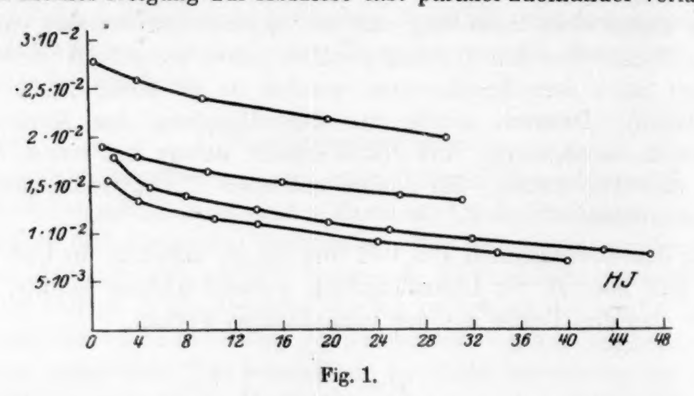


Fig. 1.

Wenn man den Jodwasserstoff längere Zeit in der Apparatur stehen lässt, so tritt auch nach 12 Stunden keine Sättigung ein. Es handelt sich hier offenbar um eine chemische Reaktion, die anfangs an bevorzugten Stellen der Glaswand schnell verläuft, aber wenn diese abreagiert haben, nur in dem Masse fortschreitet, als der Jodwasserstoff in die Glaswand hineindiffundiert. *HJ* reagiert offenbar als Säure mit dem Alkali des Glases[1]). Dass der verschieden schnelle Druckrückgang anfangs und später auf eine Veränderung der Wand und nicht des Gases zurückzuführen ist, erkennt man daran, dass neu eingefüllter *HJ* keinen beschleunigten Druckabfall hervorruft.

Die Druckabnahme verlief bei ausgeheizten Glaswänden im allgemeinen schneller und weniger gut reproduzierbar; deshalb wurde auf ein Ausheizen der Glasteile zwischen den Versuchen verzichtet.

---

[1]) Vgl. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 1 (1897).

Die Quarzteile haben auf den langsamen Druckrückgang keinen Einfluss. Am Quarz findet also keine Reaktion statt. Die Langsamkeit und Reproduzierbarkeit der „Dunkelreaktion“, wie wir sie der Kürze halber nennen wollen, ermöglichte die weitere Untersuchung des Verhaltens des HJ im Licht.

3. Versuche mit belichtetem Jodwasserstoff.

Belichtet man nun den Jodwasserstoff, so erhält man für die Druckabnahme einen Verlauf, der durch folgende Kurven wiedergegeben wird. Dabei sind die Drucke so berechnet, als ob das gesamte Gas in Form von HJ vorhanden sei. Die Berechtigung dazu wird weiter unten diskutiert. Die Belichtungszeit betrug bei der Heraeuslampe etwa 10 Minuten, bei dem eingebauten Gefäss nur 30 Sekunden.

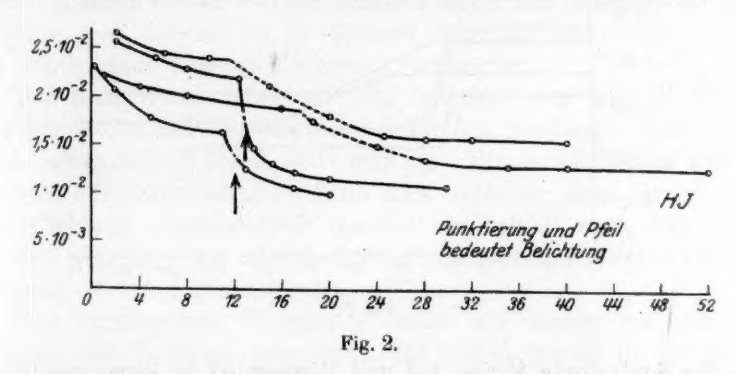


Fig. 2.

Die mit dem Pfeil bezeichneten Kurven sind im eingebauten Reaktionsgefäss erhalten. Diese letzteren Kurven zeigen den Effekt deutlicher, da hier derselbe Umsatz in etwa 50mal so kurzer Zeit erreicht wird. Die Grösse des Effekts hängt bei gleicher Belichtung von der Beschaffenheit der Quarzwand ab. Bei unausgeheizter Quarzwand verschwindet er fast ganz. Der Druckabfall, der durch die Belichtung bewirkt wird, ist in diesen Kurven durch die Dunkelreaktion überlagert. Den reinen Effekt erhält man, indem man die Dunkelreaktion subtrahiert, man bekommt dann folgende Kurven (siehe S. 246).

Der „Druck“ scheint bei den Versuchen mit eingebautem Reaktionsgefäss nach Beendigung des Belichtens noch weiter zu sinken. Das rührt von folgendem her: Das Reaktionsgefäss wird, da es eine gemeinsame Wand mit der Hg-Lampe hat, während der Benutzung der Lampe etwas erwärmt. Durch diese Erwärmung wird der Jodwasserstoff in die kälteren Teile der Apparatur gedrängt und es gleicht sich

dieser Dichteunterschied nur allmählich aus in dem Masse, als die Wände des Reaktionsgefässes auf Zimmertemperatur abkühlen. Von diesem Zeitpunkt verläuft die Kurve als normale Dunkelreaktion weiter. Daher ist der Druck in diesem Augenblick für die Grösse des Effekts massgeblich (siehe die punktierte Linie in Fig. 3).

Man konnte solche Dichteunterschiede auch durch einfaches Erhitzen der Wände des Reaktionsgefässes erzeugen.

Wir haben schon oben erwähnt, dass wir die Drucke mit dem Molekulargewicht des reinen HJ aus der Formel (2) berechnet haben. Dies ist nur dann richtig, wenn das Gas annähernd aus reinem Jodwasserstoff besteht. Wird nämlich z. B. der xte Teil des Jodwasserstoffs durch Licht zersetzt, und nehmen wir für einen Augenblick an,

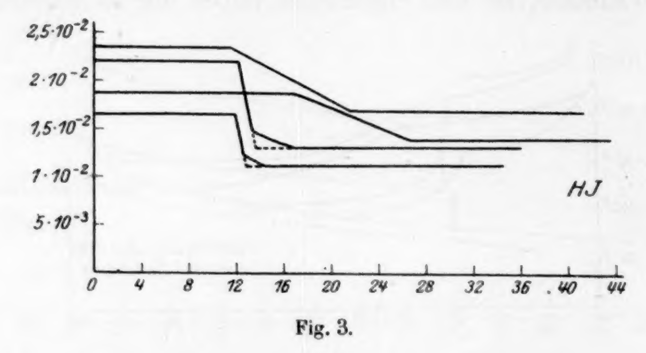


Fig. 3.

dass die äquivalente Menge Jod und Wasserstoff in Form von J_2 und H_2 im Gasraum erhalten bleibt, so setzt sich der Gesamtdruck p aus folgenden Partialdrucken zusammen: $(1-x)p$ HJ-Druck, $\frac{xp}{2}$ J_2-Druck und $\frac{xp}{2}$ H_2-Druck. Mit dem Quarzfadenmanometer wird jedoch nicht der Druck, sondern zunächst nur $\sum_i p_i \sqrt{M_i}$ gemessen. Wenn man also in unserem Falle den Gesamtdruck des belichteten Gases mit dem Molekulargewicht des reinen HJ berechnet, so bekommt man eine „scheinbare Druckerniedrigung“. Das mittlere Molekulargewicht des belichteten Jodwasserstoffs beträgt nämlich $(1+x(\sqrt{2}-1))M_{HJ}$ und das ist immer grösser als M_{HJ}.

Man kann diese scheinbare Druckerniedrigung aus den Messungen eliminieren, wenn man den Partialdruck des HJ im Gasgemisch kennt. Der Partialdruck des Jodwasserstoffs kann in unserem Falle einfach so bestimmt werden, dass man das leicht kondensierbare Jod

ausfriert. Dann misst man bei unseren Drucken praktisch nur noch den HJ-Druck.

Ist die Halbwertszeit des Manometers im Gasgemisch t_1 und entsprechend im reinen HJ t_2, so berechnet sich der Joddruck, wenn man $p_{H_2}\sqrt{M_{H_2}}$ neben $p_{HJ}\sqrt{M_{HJ}}$ vernachlässigt, aus folgender Formel:

$$p_{J_2} = \left(\frac{A}{t_2} - \frac{A}{t_1}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{M_{J_2}}}.$$

Zum Ausfrieren des Jods wurde also das Reaktionsgefäss etwa 1 cm tief in ein Acetonkohlensäurebad getaucht. Ein tieferes Eintauchen ist nicht nötig, denn wir haben uns überzeugt, dass, wenn man dem HJ absichtlich Joddampf zumischt, der letztere momentan bei Berührung des Reaktionsgefässes mit dem Acetonkohlensäurespiegel ausgefroren wird. Zu tiefes Eintauchen des Gefässes würde den umgekehrten Effekt bewirken, den wir bei der Erwärmung desselben besprochen haben[1]) und würde einen höheren Jodgehalt vortäuschen.

Auf diese Weise haben wir den Jodgehalt von etwa 10 Minuten lang belichteten Jodwasserstoffs zu 3 bis 5 % bestimmt. Der Partialdruck selber war 5 bis $8 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. Die durch diesen erzeugte scheinbare Druckerniedrigung kann man natürlich nicht für den Effekt der Belichtung verantwortlich machen; er beträgt nach dem obigen 1·2 bis 2·4 %, liegt fast innerhalb der Fehlergrenze und seine Vernachlässigung ist daher gerechtfertigt.

Den entstandenen Wasserstoff haben wir immer erst nach Beendigung des Versuchs gemessen. HJ und J_2 wurde in der Quecksilberfalle mit flüssiger Luft kondensiert und so der Wasserstoff im McLeod bestimmt. Dieser gemessene Druck, umgerechnet auf das Volumen des Reaktionsgefässes, betrug 1 bis $2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg; also der prozentische Gehalt etwa 8 bis 15 %, somit grösser als der des Jods.

Durch diese Ergebnisse scheint uns sichergestellt, dass der beobachtete Druckrückgang auf die Adsorption freier Atome zurückzuführen ist und so auch das intermediäre Auftreten freier Atome unter gewöhnlichen Bedingungen beweist. Die Beobachtungen entsprechen völlig der oben ausgesprochenen Erwartung.

Zersetzt man unter unseren Bedingungen z. B. Jodwasserstoff von 0·013 mm Hg zu 28 %, so findet man an Stelle von 14 % Jod und 14 % Wasserstoff nur 4½ % J_2 und 8 % H_2. Ein grosser Teil von beiden geht an die Wand, dies ist nur verständlich, wenn die freien Atome selbst adsorbiert werden. Beim Wasserstoff wird man hierüber

[1]) S. 246.

nicht zweifelhaft sein, bei Jod könnte man für möglich halten, dass, da vor dem Belichten keine Jodmoleküle vorhanden sind, der Effekt bei der Belichtung nicht von der Adsorption des Jodatoms, sondern von J_2 herrührt. Wir haben uns aber überzeugt, dass erstens die „Adsorptionsgeschwindigkeit" von J_2 sehr klein ist (siehe weiter unten) und dass man zweitens denselben Effekt auch dann bekommt, wenn wir dem HJ vor der Belichtung J_2 zusetzen. Das schliesst die Möglichkeit einer wesentlichen Rolle von Jodmolekülen aus.

Man kann aber aus der Tatsache, dass man immer mehr H_2 als J_2 im Gasraum findet, nicht schliessen, dass die J-Atome besser adsorbiert werden als die H-Atome. Das H-Atom an der Wand wird nämlich (aus energetischen Gründen) mit HJ bzw. J_2 zu H_2 bzw. HJ unter Bildung eines J-Atoms reagieren, während das J gegen beide indifferent ist. Daraus ergibt sich eine Bevorzugung der J-Atome.

Zu diesen Vorstellungen passen auch gut die Beobachtungen bei längerem bzw. wiederholtem Belichten. Langmuir[1]) und Cario und Franck[1]) haben „Ermüdungserscheinungen" beobachtet, die auf einer allmählichen Sättigung der Wand für die Aufnahme freier Atome beruhen. Ähnlich beobachten wir auch hier, dass der Druckrückgang allmählich aufhört, obwohl noch genügende Mengen Jodwasserstoff vorhanden sind, also jedenfalls H- und J-Atome primär gebildet werden.

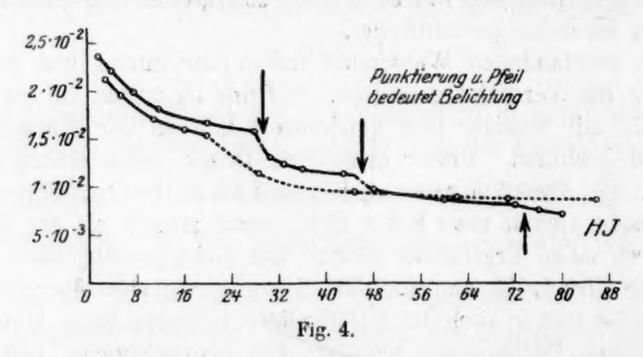


Fig. 4.

Aus den Kurven ist zu ersehen, dass bei intensiver Belichtung der Sättigungszustand schnell erreicht wird. Dabei wird, wie man leicht überschlägt, nur ein geringer Bruchteil der zur Verfügung stehenden Wand mit freien Atomen belegt.

Diese Deutung reicht aber allein nicht aus, um den Erscheinungen bei langer Belichtung ganz gerecht zu werden. Man sollte nämlich

[1]) Loc. cit.

erwarten, dass, solange noch Jodwasserstoff zersetzt wird, zum mindesten die oben beschriebene „scheinbare“ Druckerniedrigung fortschreitet, die mit der Änderung des mittleren Molekulargewichts des Gasgemisches zusammenhängt. Dieser „scheinbare Druckrückgang“ sollte sich im Laufe der Zeit bemerkbar machen. In welchem Masse das geschehen sollte, kann man abschätzen, wenn man annimmt, dass der Jodwasserstoff dauernd in demselben Tempo (bezogen auf absorbiertes Licht) weiter zersetzt wird, wie er während des Adsorptionseffekts zersetzt wurde[1], und wenn die Zerfallsprodukte (H und J) statt adsorbiert zu werden, Moleküle H_2 und J_2 lieferten. Einer solchen Zersetzungsgeschwindigkeit würde, wenn die Sättigung erreicht ist und der Adsorptionseffekt aufgehört hat, ein „scheinbarer Druckrückgang“ von 16·4% pro 40 Minuten entsprechen. Ein Druckrückgang von dieser Grösse wird aber nicht beobachtet. Das mittlere Molekulargewicht des Gases ändert sich also langsamer als man erwarten sollte. Statt einer Änderung der Dämpfung von 21·2 Sekunden auf 25·2 Sekunden wird nur 22·6 erreicht. Eine Korrektion für die Dunkelreaktion würde die Diskrepanz noch vergrössern. In der Tat zeigt die Jodbestimmung, wenn man den Druck der Jodmoleküle, die während des Adsorptionseffektes entstehen, vom resultierenden Jodpartialdruck abzieht, dass während dieser 40 Minuten höchstens 10% J_2 entstanden sind an Stelle von 20%. Dieses Resultat stimmt aber gut überein mit der beobachteten Änderung des mittleren Molekulargewichts.

Dieses Resultat kann man kaum anders deuten, als dass durch die Jodmoleküle, die bei der Reaktion entstehen, die photochemische Jodwasserstoffzersetzung gehemmt wird.

Auf die Möglichkeit einer solchen Jodhemmung hat Bodenstein[2]) aufmerksam gemacht und eine eingehende Untersuchung der Jodhemmung hat Herr Steiner im hiesigen physikalisch-chemischen Institut der Universität in Vorbereitung. Die Hemmung kommt dadurch zustande, dass ein freies H-Atom mit einem J_2 zu $HJ + J$ reagiert. Diese Reaktion ist exotherm und muss nach dem Warburgschen Schema stattfinden. Für die Grösse der Hemmung ist das Verhältnis der Geschwindigkeit dieser Reaktion zu der Konkurrenzreaktion $H + HJ = H_2 + J$ massgeblich. Im Falle des HBr hat Bodenstein und ~~Lieneweg~~[3]) das Geschwindigkeitsverhältnis zu 10 : 1 bestimmt.

[1]) Diese Geschwindigkeit entspricht, wie wir uns auch hier überzeugt haben, der Grössenordnung des Äquivalentgesetzes.

[2]) Bodenstein und Lieneweg, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 124 (1926).

[3]) Bodenstein und Lütkemeyer, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 208 (1924).

In unserem Falle muss ein erheblich (etwa eine Zehnerpotenz) grösseres Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten vorliegen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs wird nämlich bei 15% Jodgehalt in unserer Versuchsanordnung unmessbar klein.

D. Versuche mit *HBr*.

Der gasförmige Bromwasserstoff wurde ebenso wie das *HJ* hergestellt und aus der Vorratskugel mittels der Schleuse in die Apparatur eingefüllt. Die Kurven der Dunkelreaktion verlaufen hier ähnlich, wie wir sie bei *HJ* erhalten haben. Die Belichtungszeit betrug auch hier im eingebauten Reaktionsgefäss 20 bis 30 Sekunden.

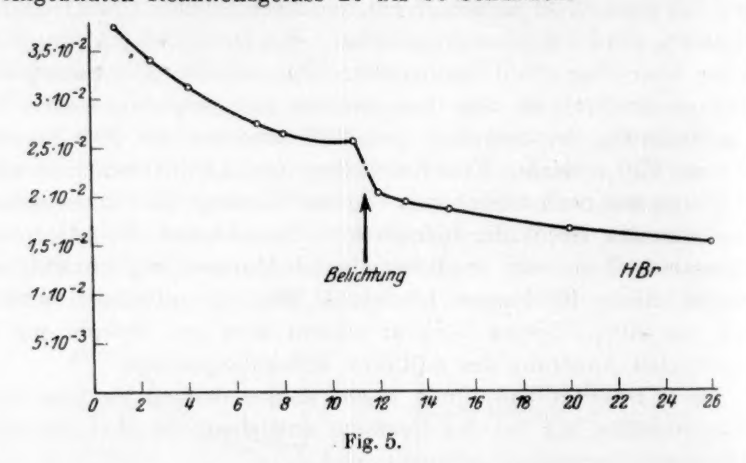


Fig. 5.

Beim Belichten erhält man eine ähnliche Kurve wie beim Jodwasserstoff.

Die Drucke sind auch hier in Analogie zum *HJ* mit dem Molekulargewicht des reinen *HBr* berechnet. Der Wasserstoffdruck, den man im Mc Leod nach dem Versuch misst, war etwa derselbe wie beim *HJ*, der Bromgehalt wurde nicht gesondert bestimmt. Der Effekt ist etwas kleiner als beim *HJ*, das liegt daran, dass das Absorptionsspektrum weiter im Ultraviolett liegt.

E. Versuche mit J_2.

Da die Versuche mit *HJ* zeigen, dass Jodatome gut adsorbiert werden, so haben wir auch versucht, ob bei der photochemischen Dissoziation von J_2 auch eine Druckerniedrigung stattfindet.

Im kontinuierlichen Absorptionsgebiet wird nämlich das Jod, wie Dymond[1]) auf Grund des Absorptionsspektrums und der Erregungsbedingungen der Bandenfluoreszenz zeigen konnte, in freie Atome zerlegt. Er selbst hat schon einige Versuche über die zu erwartende Druckänderung angestellt, jedoch mit negativem Ergebnis. Nach Wiederholung dieser Versuche scheint es uns jedoch, dass der Effekt vorhanden ist, wie man aus der folgenden Kurve ersehen kann.

Der Effekt ist noch erheblich kleiner als beim *HBr*. Die Kleinheit liegt daran, dass in der Nähe von 4900 Å, wo das kontinuierliche Absorptionsspektrum des Jods seinen Schwerpunkt hat, keine intensiven *Hg*-Linien vorhanden sind.

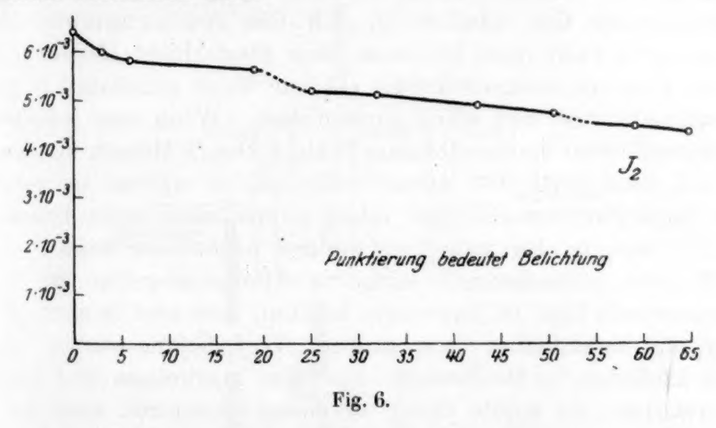


Fig. 6.

Der Joddampf wurde aus einem angeschlossenen Ausfriergefäss durch vorsichtiges Drehen des ungefetteten Hahnes auf einige Tausendstel aufgefüllt und wenn genügend Joddampf im Reaktionsgefäss vorhanden war, wurde die Zufuhr durch Abstellen des Hahnes und Ausfrieren des Jods mit Acetonkohlensäure unterbrochen.

Der allmähliche Abfall ist kleiner als bei den Halogenwasserstoffen und nicht wie bei *HJ* und *HBr* auf die Dunkelreaktion, sondern in der Hauptsache auf die Rückdiffusion von Jod, wegen des grossen Druckunterschiedes durch den ungefetteten Hahn zurückzuführen.

F. Versuche mit festem Jodwasserstoff.

Die primäre Dissoziation des Jodwasserstoffes legt den Gedanken nahe, festen Jodwasserstoff zu belichten und zu sehen, ob aus einer dünnen Schicht von *HJ* durch photochemisch wirksames Licht Wasser-

[1]) Zeitschr. f. Physik **34**, 553 (1925).

stoffatome losgerissen werden. Der Überschuss an eingestrahlter Energie vermittelt wegen des Impulssatzes den leichten Wasserstoffatomen eine grosse Geschwindigkeit, so dass sie vermutlich fähig werden, als Atome die Unterlage zu verlassen. Die schweren Jodatome müssen auf der kalten Oberfläche zurückbleiben.

Zum Nachweis der losgelösten H-Atome kann man nach Langmuir[1]) die Tatsache benutzen, dass sie an einer mit flüssiger Luft gekühlten Oberfläche festgefroren werden. Die festgefrorenen Wasserstoffatome haben nämlich die folgende Eigenschaft: Entfernt man die flüssige Luft, so werden die Wasserstoffatome verdampft, rekombinieren an den Wänden und im Gasraum und geben ein nicht wieder kondensierbares Gas, nämlich H_2 (N.R.-Gas von Langmuir). Nach Langmuir[2]) kann man höchstens eine Atomschicht H-Atome festfrieren; denn die weiteren auf die gekühlte Wand stossenden H-Atome rekombinieren mit den schon vorhandenen. Wenn man jedoch eine Quadratmillimeter monomolekulare Schicht von H-Atomen kondensiert hat und diese (etwa 10^{16}) Atome verdampft, so ergeben sie selbst in einer Apparatur von 1000 cm³ Inhalt immer noch einen Druck von $1.3 \cdot 10^{-4}$ mm Hg, den man ohne weiteres nachweisen kann.

Wo das photochemisch wirksame Absorptionsgebiet des festen Jodwasserstoffs liegt, ist zwar nicht bekannt, man wird es aber, da das Gitter ein Molekülgitter (von geringer Verdampfungswärme) ist, in einem ähnlichen Spektralbereich, wie beim gasförmigen und flüssigen HJ erwarten. Es wurde daher zu diesen Versuchen auch die Hg-Bogenlampe als bequemste Lichtquelle gewählt.

Was den Extinktionskoeffizienten anbelangt, so muss eine monomolekulare Schicht HJ, die etwa aus $5 \cdot 10^{15}$ Atomen besteht, grössenordnungsgemäss ebensoviel absorbieren wie eine Gasschicht von 1 cm Dicke, deren Druck 0·2 mm Hg beträgt.

Wie man aus Vergleich mit den oben beschriebenen Versuchen sieht, ist also zu erwarten, dass ein schneller Umsatz eintritt und bei günstigen Bedingungen H-Atome die Oberfläche verlassen und mittels der obenerwähnten Methode nachzuweisen sind.

1. Versuchsanordnung.

Unter diesen Gesichtspunkten wurde die in Fig. 7 dargestellte und im folgenden beschriebene Apparatur von durchsichtigem Quarz konstruiert.

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 816 und 1310 (1912).

2) Loc. cit.

Um die Strahlung der Lampe so gut wie möglich auszunutzen, insbesondere auch die *Hg*-Linie 1849 Å, wurde das Reaktionsgefäss in die Quecksilberlampe eingebaut, so dass die Lampe und das Gefäss eine gemeinsame Wand hatten. Die Stromzuführung der Lampe erfolgt durch die zwei Barometerrohre. Zum Zünden wurde das Niveaugefäss rechts soweit gehoben, dass die beiden Quecksilbermenisken bei *A* in Kontakt kamen (siehe Fig. 7). *A* wurde mit fliessendem Wasser gekühlt, um zu vermeiden, dass der vom Bogen wegdestillierende Quecksilberdampf den Schliff heiss macht und um den Quecksilber-

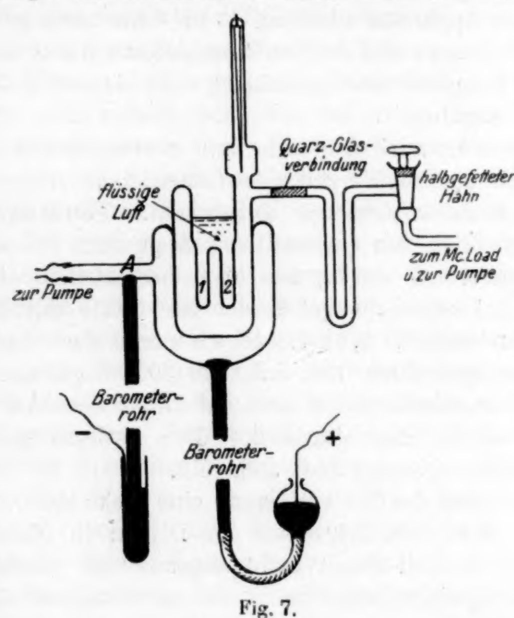


Fig. 7.

druck möglichst niedrig zu halten. In diesem Falle brannte die Lampe zylindrisch um das innere Gefäss. Da keine Kittungen an der Lampe angebracht waren, war ihre Belastung nur durch die Stromführung begrenzt. Sie wurde gewöhnlich mit 20 Amp. und 30 Volt Klemmspannung betrieben.

Das Reaktionsgefäss hatte ungefähr die Form eines Dewarbechers. Die äussere Wandung des „Dewarbechers“, wenn man von dem Überragen des Reaktionsgefässes über der Lampe absieht (siehe Fig. 7), bildete die innere Wand der Lampe. Der Vakuumraum des „Dewargefässes“ wurde als Reaktionsraum benutzt. Der zur Aufnahme von flüssiger Luft dienende Raum hatte aber nicht die gewöhnliche Form,

sondern lief in zwei Schenkeln von 8 mm Durchmesser und 30 mm Länge aus. Der obere Durchmesser des „Dewarbechers“ war 30 mm, so dass das ganze Gefäss etwa 30 cm³ flüssige Luft aufnehmen konnte. Der eine Schenkel war etwas dünnwandiger, diente zur Kondensation der Jodwasserstoffschicht, der andere zum Festfrieren der losgelösten *H*-Atome.

Das Reaktionsgefäss war mit einer Quarzglasverbindung mit der Pumpe, Mc Leod und übriger Apparatur verbunden. Die Wände waren soweit ausgeheizt, dass der Druck in 12 Stunden in der kalten abgeschlossenen Apparatur nicht auf $1 \cdot 10^{-4}$ mm anstieg. Die gemeinsame Wand der Lampe und des Reaktionsgefässes wurde durch stärkere Belastung der Lampe soweit ausgeheizt, dass sie nur $2 \cdot 10^{-4}$ mm Gas in 15 Minuten abgab.

Der Hahn war auch hier nur am oberen Rande gefettet und ausserdem noch ein Ausfriergefäss zwischen Hahn und Quarzglasverbindung mit Acetonkohlensäure angebracht. Fettdämpfe gelangten nachweislich nicht in den Quarzteil der Apparatur.

Der Jodwasserstoff wurde, wie oben beschrieben, eingefüllt. Es wurde direkt auf den Schenkel 1, der zur Hälfte mit flüssiger Luft gefüllt war, kondensiert. Währenddessen wurde der Schenkel 2 durch einen kleinen eingesenkten Ofen auf etwa 300° C geheizt, um zu vermeiden, dass der Jodwasserstoff auch auf diesen Schenkel sich niederschlug. Nach einiger Zeit wurde der Ofen entfernt und das ganze innnere Gefäss mit flüssiger Luft aufgefüllt.

Der ganze Inhalt der Schleuse ergab eine Dicke von etwa 50 Molekülschichten. (Wenn im folgenden die Dicken in Molekülschichten angegeben sind, so soll damit nicht angenommen werden, dass die Verteilung eine gleichmässige sei.) Je nachdem, ob dickere oder dünnere Schichten untersucht werden sollten, wurde die Kondensation mehrmals vorgenommen oder nur ein Teil des Schleuseninhaltes durch langsame Regulierung des Hinzutretens kondensiert. Diese Regulierung geschah durch den Diffusionswiderstand des halb geschlossenen ungefetteten Hahnes; die Diffusion konnte abgebrochen werden, indem man den Jodwasserstoff in der *Hg*-Falle ausfror.

2. Gang der Versuche.

Wir nehmen zunächst an, dass nach dieser Prozedur nur auf dem Schenkel 1 fester Jodwasserstoff sich befindet.

Wenn man nun das Gefäss mit der *Hg*-Lampe belichtet, müssen die von der *HJ*-Schicht losgelösten *H*-Atome auf dem gegenüber-

iegenden Schenkel bevorzugt kondensiert werden. Die Belichtungs-
eit betrug 15 Minuten. Nach Ablauf dieser Zeit fand keine merkliche
Zersetzung mehr statt.

Eine Unbequemlichkeit liegt darin, dass die Hauptmenge des
Vasserstoffes natürlich in molekularer Form vorhanden ist, denn die
on den tieferen Schichten kommenden H-Atome haben ja Gelegen-
eit zu rekombinieren bzw. mit HJ zu reagieren. Bei dickeren Schichten
50 bis 100 Molekülschichten) stellte es sich sogar heraus, dass die
Hauptmenge des Wasserstoffes gar nicht entweicht, sondern in den
Zwischenräumen des zerstörten HJ-Gitters eingeschlossen bleibt. Erst
wenn man von dem Schenkel, an dem der Jodwasserstoff kondensiert
worden ist, die flüssige Luft wegnimmt, wird dieser eingeschlossene
Wasserstoff frei und verhält sich, wie die freien H-Atome, als ein
icht wieder kondensierbares Gas. Die endgültigen Versuche wurden
eshalb mit möglichst dünnen Schichten gemacht. Die Dicke der
Schichten war bei diesen Versuchen so gering, dass man nach der
Belichtung kein Jod am Schenkel sah (erst bei etwa 20 Molekülschichten
kann man das entstandene Jod gut erkennen). Sie betrug höchstens
0 Molekülschichten. In diesem Falle wurde kaum Wasserstoff im
Kristallgitter zurückgehalten. Die Hauptmenge entwich schon während
es Belichtens, und zwar betrug sie $1 \cdot 10^{-3}$ nach Korrektion mit den
$\cdot 10^{-4}$ mm, die durch die Lampe frei wurden (siehe S. 254).

Dieses freigewordene Gas wurde abgepumpt. Nach dem Ab-
umpen wurde die Apparatur abgeschlossen und der Druck kontrol-
iert. Er stieg nicht mehr an, ein Zeichen, dass von der Wand und
em Schenkel mit dem Jod kein Wasserstoff frei wird. Nun wurde
om Schenkel 2 die flüssige Luft entfernt. Dabei blieb der Schenkel 1
uf flüssiger Lufttemperatur. Dann steigt der Druck im Mc Leod auf
$\cdot 10^{-5}$ mm.

Diese geringe aber völlig sichere und reproduzierbare Menge von
Vasserstoff kann nur aus Wasserstoffatomen entstanden sein, die bei
er photochemischen Zersetzung des HJ losgerissen und auf den
egenüberliegenden Schenkel kondensiert wurden.

Wie oben betont, ist dabei die Voraussetzung gemacht, dass auf
Schenkel 2 kein HJ vorhanden ist. Wenn dies auch nach den Ver-
uchsbedingungen wahrscheinlich ist, so ist es doch sicher, dass hier-
ir eigentlich ein besonderer experimenteller Nachweis erforderlich
väre. Auf keinen Fall könnte die dort sitzende Schicht stärker als
monomolekular sein (Schenkel 1 kälter wegen der Dünnwandigkeit
s 2). Der Effekt beweist also unabhängig von jeder Voraussetzung

wiederum das Auftreten von *H*-Atomen; nur die Frage, ob sie aus der gegenüberliegenden Schicht losgerissen sind, oder ob sie in der Schicht selbst verbleiben, wäre diskutabel.

Als starker Hinweis, dass sie tatsächlich losgerissen werden, erscheint uns folgende Beobachtung: Belichtet man den am Schenkel kondensierten festen *HJ* nur kurze Zeit, so dass die gegenüberliegende Lampenwand sich nicht allzusehr erhitzt, dann gibt die Wand bei nachfolgendem Ausheizen beträchtliche Mengen Gas ab. Während sonst, wie oben erwähnt, in reproduzierbarer Weise $2 \cdot 10^{-4}$ mm in einer Zeit von 15 Minuten abgegeben werden, erhält man so schon in 3 Minuten $3 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg*. Am naheliegendsten ist das, dass die Quarzwand der Lampe *H*-Atome aufnimmt und diese nachher beim Ausheizen wieder abgibt.

G. Zusammenfassung.

Es wird nachgewiesen, dass bei der photochemischen Jodwasserstoffzersetzung das Molekül in einem Akt durch das Licht in Atome gespalten wird. Die Annahme, dass das Molekül durch das Licht nur angeregt und dadurch chemisch reaktionsfähig gemacht werde, lässt sich widerlegen.

1. Es zeigen nämlich Fluoreszenzversuche bei niederen Drucken, dass nicht der tausendste Teil der absorbierten Energie als Fluoreszenzstrahlung rückgestrahlt wird.

2. Weiterhin wird in Übereinstimmung mit Lewis innerhalb der Fehlergrenzen das Äquivalentgesetz auch bei niedrigen Drucken gültig gefunden.

3. Die Wasserstoffatome, die primär entstehen, können durch ihre starke Adsorptionsfähigkeit an Quarzwänden nachgewiesen werden. Die Jodatome und auch die Bromatome (im Falle des *HBr*) zeigen denselben Effekt und lassen sich ebenso nachweisen. Die primäre Zerlegung lässt sich daher auch für J_2 und *HBr* zeigen. Die Reaktion $H + J_2$ scheint eine starke Hemmung der *HJ*-Zersetzung zu veranlassen.

4. Versuche mit festem Jodwasserstoff sprechen dafür, dass durch Belichtung aus einer dünnen Schicht Wasserstoffatome losgerissen werden.

5. Die Versuche bestätigen die Aussagen, die man auf Grund des Absorptionsspektrums machen kann.

Leitfähigkeit und katalytische Wirkung von Trinitro-*m*-kresol in äthylalkoholischer Lösung.

Von

Heinrich Goldschmidt, Erling Marum und **Leif Thomas.**

(Eingegangen am 8. 1. 28.)

Nachdem sich das Trinitrometakresol $\overset{1}{C_6H}\overset{}{CH_3}\overset{2,4,6}{(NO_2)_3}\overset{3}{OH}$ in Methylalkohol als ein Katalysator von mittlerer Stärke erwiesen hatte[1]), schien es wünschenswert, dessen Verhalten in äthylalkoholischer Lösung zu studieren. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Leitfähigkeit dieses Körpers und die einiger seiner Salze in Äthylalkohol untersucht, darauf seine katalytische Wirkung bei der Veresterung einiger Säuren in äthylalkoholischer Lösung[2]).

A. Die Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Äthylalkohol.

Wie bei den früher untersuchten Salzen bewirkt Wasserzusatz (n) eine Steigerung der Leitfähigkeit bei den stärkeren Konzentrationen, bei fortschreitender Verdünnung nähern sich die Leitfähigkeiten bei den verschiedenen Wassergehalten einander, λ_∞ (nach der $\sqrt[3]{}$-Formel berechnet) nimmt mit wachsendem Wassergehalt etwas ab, wie dies früher auch immer beobachtet wurde.

Tabelle 1. Leitfähigkeit von Natriumtrinitrokresylat.

n	$v =$	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160 bis 640	λ_∞ 320 bis 1280	λ_∞ 640 bis 2560	Mittel
0	I	11·3	14·3	17·6	21·4	25·5	29·7	33·5	36·9	38·5	47·1	(49·2)	47·0	47·4
0	II	11·2	14·3	17·6	21·5	25·6	29·7	33·6	36·6	38·8	47·1	48·3	47·7	
1·0	I	13·4	16·6	20·2	23·9	27·7	31·3	34·5	37·1	38·7	46·1	47·0	45·9	46·5
1·0	II	13·3	16·5	20·1	23·8	27·7	31·3	34·7	37·6	38·5	46·6	48·3	45·0	
2·0	I	14·8	18·4	21·9	25·5	28·6	32·0	34·8	37·2	39·5	45·4	46·1	47·5	46·0
2·0	II	14·8	18·4	21·9	25·5	28·8	32·0	34·7	37·1	39·0	44·8	45·8	46·3	

[1]) H. Goldschmidt, E. Marum und L. Thomas, Zeitschr. f. physik. Chemie **129**, 223 (1927).

[2]) Die Leitfähigkeitsmessungen wurden von Herrn L. Thomas, die reaktionskinetischen Versuche von Herrn E. Marum ausgeführt.

Bei den nun folgenden Versuchen mit dem Anilinsalz wurden der zu erwartenden Alkoholyse wegen die Leitfähigkeitsbestimmungen mit einem Überschuss (b) an Anilin vorgenommen. Zum Vergleich sind auch Versuche ohne Anilinüberschuss ausgeführt worden.

Tabelle 2. Leitfähigkeit des Phenyliumtrinitrokresylats.

b	$v =$	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160 bis 640	λ_∞ 320 bis 1280	λ_∞ 640 bis 2560	Mittel
0·1	I	11·2	14·1	17·4	21·3	25·2	29·2	33·0	36·1	38·2	46·3	47·9	47·1	47·0
0·1	II	11·2	14·0	17·4	21·3	25·2	29·2	33·0	36·0	37·1	46·3	47·6	(44·1)	
0	I	10·9	13·7	16·6	19·9	23·7	26·3	29·1	31·5	32·7				
0	II	11·0	13·6	17·2	19·9	23·7	26·4	28·8	31·3	32·5				

Der Vergleich der mit $b = 0·1$ und $b = 0$ ausgeführten Reihen zeigt, dass ohne Anilinzusatz das Salz eine, wenn auch nur schwache, Alkoholyse erleidet.

Wie auch bei Salzen anderer Säuren zeigt es sich hier, dass sich Anilinsalze, wenn die Alkoholyse zurückgedrängt ist, wie die entsprechenden Natriumsalze verhalten. Namentlich ist auch hier die fast vollständige Gleichheit der λ_∞-Werte bemerkenswert.

Da für Chlornatrium 46·3 im Mittel für λ_∞ angenommen ist, während das λ_∞ für Chlorwasserstoff 89 ist, so haben wir nach den λ_∞-Bestimmungen für das Natriumsalz für das freie Trinitro-*m*-kresol $\boldsymbol{\lambda_\infty = 90}$ angenommen. Dieser Wert ist demnach höher als der entsprechende für Chlorwasserstoff. Das Trinitrokresol schliesst sich in dieser Hinsicht der verwandten Pikrinsäure an, deren λ_∞ in Äthylalkohol gleichfalls und in noch höherem Grade grösser als das des Chlorwasserstoffs ist.

Im folgenden sind die Leitfähigkeiten des freien Trinitro-*m*-kresol in absolutem und wasserhaltigem Äthylalkohol mitgeteilt. Die Dissoziationsgrade α sind nach Bjerrums Angabe berechnet. Dazu benötigt man die Kenntnis der „Leitfähigkeitskoeffizienten“ $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ für HCl in Alkohol von verschiedenem Wassergehalt (n), die nach der Formel $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 1 - b\sqrt[3]{c}$ zu berechnen sind. Die Werte für b sind für die Wassergehalte $n = 0, 1, 2$ der Dissertation von E. Larsson[1]) ent-

[1]) Untersuchungen über die elektrolytische Dissoziation einiger Elektrolyte in äthylalkoholischer Lösung, Lund 1924.

nommen, der sie aus den Zahlen von H. Goldschmidt[1]) berechnet hat, für $n = 0{\cdot}1$, $0{\cdot}2$ und $0{\cdot}5$ sind sie aus den entsprechenden Versuchsreihen (loc. cit.) neu berechnet worden. Diese b-Werte sind: $n = 0$ 1·82, $n = 0{\cdot}1$ 1·66, $n = 0{\cdot}2$ 1·66, $n = 0{\cdot}5$ 1·65, $n = 1$ 1·47, $n = 2$ 1·30.

Die für die Berechnung von K_0, der Bjerrumschen Affinitätskonstante notwendige Grösse k, die Aktivitätskonstante, wurde durch Kombination von je zwei Werten der „unvollständigen" Dissoziationskonstanten gefunden. K ist die Ostwaldsche Affinitätskonstante, aus $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ berechnet.

Tabelle 3. Trinitrokresol $n = 0$, $\lambda_\infty = 90$, $k = 2{\cdot}95$.

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^5$
10	1·32	1·46	2·16	1·89	1·57
20	1·83	2·04	2·12	2·55	1·60
40	2·55	2·83	2·06	3·43	1·60
80	3·54	3·93	2·01	4·64	1·60
160	4·84	5·38	1·91	6·22	1·57
320	6·56	7·30	1·80	8·21	(1·49)

K (Mittel) $= 2{\cdot}01 \cdot 10^{-5}$ K_0 (Mittel) $= 1{\cdot}59 \cdot 10^{-5}$

Die λ_v-Werte in Tabelle 3 sind Mittelwerte aus zwei gut stimmenden Versuchsreihen.

In den folgenden Versuchsreihen in wasserhaltigem Alkohol sind die λ_v-Werte aus den entsprechenden Werten für HCl durch Addition von 1 berechnet. Die λ_v-Werte in dieser und den folgenden Tabellen sind Mittel aus zwei Versuchsreihen.

Tabelle 4. Trinitrokresol $n = 0{\cdot}1$, $\lambda_\infty = 63$, $k = 2{\cdot}55$.

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^5$
10	1·58	2·51	6·50	3·33	4·87
20	2·19	3·48	6·27	4·44	4·86
40	3·03	4·81	6·08	5·94	4·85
80	4·20	6·67	5·96	7·99	4·89
160	3·77	9·16	5·80	10·71	4·86
320	7·92	12·60	5·65	14·43	4·88

K (Mittel) $= 6{\cdot}04 \cdot 10^{-5}$ K_0 (Mittel) $= 4{\cdot}87 \cdot 10^{-5}$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 129 (1914).

Tabelle 5. Trinitrokresol $n = 0{\cdot}2$, $\lambda_\infty = 57$, $k = 2{\cdot}5$.

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^5$
10	1·89	3·33	1·17	4·59	8·49
20	2·61	4·58	1·10	6·02	8·47
40	3·59	6·31	1·06	7·97	8·36
80	4·93	8·66	1·03	10·58	8·27
160	6·74	11·82	0·99	14·05	8·39
320	9·16	16·07	0·36	18·66	8·27

K (Mittel) $= 1{\cdot}05 \cdot 10^{-4}$ K_0 (Mittel) $= 8{\cdot}37 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 6. Trinitrokresol $n = 0{\cdot}5$, $\lambda_\infty = 53{\cdot}5$, $k = 2{\cdot}74$.

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^4$
10	2·86	5·34	3·01	7·96	1·95
20	3·91	7·30	2·87	10·14	1·95
40	5·31	9·91	2·73	13·16	1·95
80	7·19	13·44	2·55	17·07	1·94
160	9·67	18·07	2·49	22·15	1·95
320	12·87	24·06	2·38	28·60	1·95
640	16·67	31·16	2·20	36·08	(1·89)

K (Mittel) $= 2{\cdot}71 \cdot 10^{-4}$ K_0 (Mittel) $= 1{\cdot}95 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 7. Trinitrokresol $n = 1{\cdot}0$, $\lambda_\infty = 49{\cdot}3$, $k = 2{\cdot}6$.

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^4$
10	4·52	9·17	9·26	14·22	5·54
20	6·11	12·39	8·76	17·80	5·58
40	8·16	16·55	8·21	22·39	5·58
80	10·81	21·93	7·70	28·25	5·59
160	14·14	28·82	7·30	35·67	5·65
320	18·19	36·90	6·74	44·11	5·56
640	22·7	46·04	6·14	53·44	5·58

K (Mittel) $= 7{\cdot}73 \cdot 10^4$ K_0 (Mittel) $= 5{\cdot}58 \cdot 10^5$

Tabelle 8. Trinitrokresol $n = 2{\cdot}0$, $\lambda_\infty = 46{\cdot}6$, $k = 2{\cdot}39$.

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^3$
10	8·15	17·49	3·71	29·12	2·20
20	10·69	22·94	3·42	34·54	2·20
40	13·82	29·66	3·13	41·37	2·20
80	17·52	37·60	2·83	49·36	2·19
160	21·84	46·87	2·59	58·61	2·22
320	26·60	57·08	2·37	68·57	(2·30)
640	31·24	67·04	2·13	77·83	(3·32)

K (Mittel) $= 2{\cdot}88 \cdot 10^{-3}$ K_0 (Mittel) $= 2{\cdot}20 \cdot 10^{-3}$

Zu den in den obigen Tabellen enthaltenen Affinitätskonstanten K_0 sei bemerkt, dass die zu deren Berechnung angewandten Aktivitätskonstanten k nicht dieselben sind, die E. Larsson[1]) bei der Berechnung der Leitfähigkeitskonstanten von H. Goldschmidt benutzt. Larsson rechnet für die ganze Reihe der untersuchten Säuren, Pikrinsäure, Trichloressigsäure, Trinitrobenzoesäure, Trichlorbuttersäure, Dichloressigsäure, Salicylsäure k für $n = 0$ zu 3·7, für $n = 1$ zu 3·3, für $n = 2$ zu 3·1. Für Trinitrokresol geben diese Zahlen keine Konstanten, mit ihnen erhält man bei den drei Wassergehalten 0, 1 und 2 mit der Verdünnung stark steigende Werte. Es scheint demnach, dass die Aktivitätskonstante von der Natur der betreffenden Säure abhängig ist. Analoges hat sich bei der Berechnung der Versuche in Methylalkohol gezeigt[2]).

Die in den Tabellen 3 bis 8 aufgeführten Werte für die Aktivitätskonstante k zeigen im allgemeinen die Tendenz, mit steigendem Wassergehalt zu fallen, doch scheinen ihre Werte zwischen $n = 0·1$ und $n = 1·0$ sich ziemlich konstant zu halten. Für $n = 0·5$ ist sogar eine kleinere Steigung zu beobachten. Dasselbe ist auch der Fall bei Pikrinsäure, wie aus der Tabelle 9 ersichtlich. Diese Unregelmässigkeit ist vielleicht in einer Ungenauigkeit in der Konstante b zu suchen. In Tabelle 9 sind die Affinitätskonstanten von Pikrinsäure und Trinitrokresol bei wechselndem Wassergehalt des Alkohols aufgeführt, sowie die k-Werte, die zur Berechnung benutzt wurden. Die K_0- und k-Werte für Pikrinsäure bei $n = 0$, 1 und 2 sind der Dissertation von E. Larsson entnommen. Die Quotienten der K_0-Werte für die beiden Säuren differieren bei den verschiedenen Wassergehalten wenig und unregelmässig. Daraus folgt, dass der Wassereinfluss auf beide Säuren ungefähr gleich ist und dass die mit Hilfe von K_0 berechneten Geschwindigkeitswerte vergleichbar sind.

Tabelle 9. Die Affinitäts- und Aktivitätskonstanten für Pikrinsäure und Trinitrokresol in Äthylalkohol von verschiedenem Wassergehalt.

Säure	$n = 0$		$n = 0·1$		$n = 0·2$	
	K_0	k	K_0	k	K_0	k
Pikrinsäure . . .	$8·32 \cdot 10^{-5}$	3·7	$2·32 \cdot 10^{-4}$	3·38	$4·33 \cdot 10^{-4}$	3·15
Trinitrokresol. .	$1·59 \cdot 10^{-5}$	2·95	$4·87 \cdot 10^{-5}$	2·55	$8·37 \cdot 10^{-5}$	2·5
Quotient.	5·2	—	4·8	—	5·2	—

[1]) Loc. cit. [2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 312 (1925); **129**, 223 (1927).

Tabelle 9 (Fortsetzung).

Säure	$n = 0.5$		$n = 1.0$		$n = 2.0$	
	K_0	k	K_0	k	K_0	k
Pikrinsäure . . .	$9.38 \cdot 10^{-4}$	3.4	$2.59 \cdot 10^{-3}$	3.3	$1.1 \cdot 10^{-2}$	3.1
Trinitrokresol . .	$1.95 \cdot 10^{-4}$	2.74	$5.58 \cdot 10^{-4}$	2.6	$2.2 \cdot 10^{-3}$	2.39
Quotient	4.8	—	4.6	—	5.0	—

Von den übrigen Säuren, deren Leitfähigkeit in Äthylalkohol untersucht ist[1]), verhalten sich Trichloressigsäure, Trinitrobenzoesäure und Trichlorbuttersäure bei Wassergehalten bis $n = 1$ ziemlich genau wie die oben behandelten Trinitrophenole. Bei $n = 2$ bleiben die K_0-Werte etwas zurück gegenüber den beiden Trinitrophenolen, sie steigen auf das etwa 114fache, während die K_0 der Trinitrophenole auf mehr als das 130fache steigen. Salicylsäure schliesst sich den letzteren ganz an, während Dichloressigsäure ihr K_0 weniger ändert als die übrigen Säuren. Bei allen diesen Berechnungen sind die von E. Larsson nach Bjerrums Angaben umgerechneten Affinitätskonstanten benutzt.

B. Trinitro-*m*-kresol als Katalysator bei der Esterbildung in Äthylalkohol.

Die Versuche wurden in der üblichen Weise mit wasserfreiem und wasserhaltigem Alkohol ausgeführt. Für die Extrapolation auf auf die Anfangszeit wurde wieder die Formel

$$kc = \frac{1}{t}\left[(a + n + r)\ln\frac{a}{a - x} - x\right]$$

angewandt, worin a die Anfangskonzentration der zu veresternden Säure, n den Wassergehalt bedeutet. Für r wurde durchgehend 0·2 eingesetzt. Aus kc wurde k_0, die mit Zehnerlogarithmen berechnete auf die Zeit 0 extrapolierte Konstante, durch Division mit $r \cdot 2.3026$ gefunden. Bei den Versuchen mit Wasserzusatz n erfolgte die Umrechnung auf k_n durch Division von kc mit $(n + r)$ 2.3026. Unter k stehen die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechneten „Konstanten“.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 46 (1916).

Versuche mit Phenylessigsäure.

Tabelle 10.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
3	8·63	0·0213	8·65	0·210
7·5	6·99	0·0207	6·99	0·0207
16·5	4·63	0·0202	—	—
41·5	1·67	0·0188	1·66	0·0188

$k_0 = 0{\cdot}0230.$

Tabelle 11.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
3	8·64	0·0218	8·63	0·0213
7·8	6·99	0·0207	6·99	0·0207
16·5	—	—	4·65	0·0202
31·0	2·53	0·0193	2·53	0·0193

$k_0 = 0{\cdot}0228.$

Tabelle 12.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}05,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
4	8·73	0·0147	8·73	0·0147
8	7·69	0·0143	7·71	0·0141
21	5·19	0·0136	5·22	0·0134
42·5	2·84	0·0129	2·87	0·0128

$k_0 = 0{\cdot}0153.$

Tabelle 13.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}05,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
4	8·76	0·0144	8·75	0·0145
8	7·70	0·0142	7·70	0·0142
21	5·21	0·0135	5·20	0·0135
43	2·82	0·0127	2·82	0·0127

$k_0 = 0{\cdot}0152.$

Tabelle 14.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}01,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
12·5	8·47	0·00577	8·49	0·00568
24·5	7·30	0·00557	7·33	0·00551
49	5·46	0·00536	5·48	0·00533
72·5	4·24	0·00514	4·27	0·00510

$k_0 = 0{\cdot}00596.$

Tabelle 15.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}01,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	t	$a-x$	k
13·5	8·41	0·00556	12·5	8·51	0·00560
24·5	7·34	0·00548	24·5	7·35	0·00546
70	4·41	0·00508	70	4·42	0·00507
110·5	2·89	0·00488	110·5	2·89	0·00488

$k_0 = 0{\cdot}00586.$

Tabelle 16.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 0{\cdot}1.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
3·5	8·74	0·0167	8·75	0·0165
7·5	7·58	0·0160	7·58	0·0160
18	5·19	0·0158	5·19	0·0158
29·5	3·61	0·0150	3·60	0·0150

$k_{0{\cdot}1} = 0{\cdot}0167.$

Tabelle 17.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 0{\cdot}2.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
3·5	8·84	0·0153	8·85	0·0152
7·5	7·79	0·0145	7·77	0·0146
18	5·54	0·0142	5·54	0·0142
29·5	3·90	0·0139	3·92	0·0138

$k_{0{\cdot}2} = 0{\cdot}0152.$

Tabelle 18.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 0{\cdot}5.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
3·0	9·17	0·0125	9·15	0·0129
7·5	7·97	0·0131	7·79	0·0131
19·0	5·76	0·0126	5·78	0·0125
45·5	2.82	0·0121	2·85	0·0120

$k_{0{\cdot}5} = 0{\cdot}0132.$

Tabelle 19.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 1{\cdot}0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
3·0	—	—	9·25	0·0113
7·5	8·20	0·0115	8·17	0·0117
25·5	5·13	0·0114	5·14	0·0113
45·5	3·19	0·0109	3·21	0·0108

$k_1 = 0{\cdot}0114.$

Tabelle 20.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 2{\cdot}0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
3·0	9·31	0·0104	9·33	0·0100
7·5	8·32	0·0107	8·33	0·0106
25·5	5.48	0·0102	5·48	0·0102
45·5	3·61	0·0097	3·63	0·0097

$k_2 = 0{\cdot}0104.$

Versuche mit Essigsäure.

Tabelle 21.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·5	8·30	0·0540	8·32	0·0533
3·5	6·61	0·0514	6·63	0·0510
8·0	4·10	0·0484	4·10	0·0484
18·0	1·48	0·0461	1·52	0·0455

$k_0 = 0{\cdot}0567.$

Tabelle 22.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·5	8·33	0·0529	8·33	0·0529
3·5	6·64	0·0508	6·63	0·0510
8·0	4·12	0·0481	4·13	0·0480
18·0	1·52	0·0455	1.53	0·0453

$k_0 = 0{\cdot}0562.$

Tabelle 23.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·5	8·31	0·0536	8·32	0·0533
3·5	6·60	0·0516	6·59	0·0517
8·0	4·11	0·0483	4·09	0·0485
18·0	1·49	0·0451	1·51	0·0456

$k_0 = 0{\cdot}0568.$

Tabelle 24.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}05,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
2·5	8·18	0·0349	8·18	0·0349
4·5	7·00	0·0344	7·01	0·0343
8·0	5·42	0·0333	5·44	0·0331
19·0	2·55	0·0312	2·56	0·0311

$k_0 = 0{\cdot}0373.$

Tabelle 25.

$a = 0·1,\ c = 0·05,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
2·5	8·20	0·0345	8·20	0·0345
4·5	7·00	0·0344	7·04	0·0339
8·0	5·44	0·0331	5·45	0·0329
19·0	2·59	0·0309	2.62	0·0306

$k_0 = 0·0369.$

Tabelle 26.

$a = 0·1,\ c = 0·05,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
2·5	8·20	0·0345	—	—
4·5	7·00	0·0344	7·03	0·0340
8·0	5·43	0·0332	5·46	0·0329
19·0	2·55	0·0312	2·58	0·0310

$k_0 = 0·0369.$

Tabelle 27.

$a = 0·1,\ c = 0·01,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
8·0	7·75	0·0133	7·75	0·0133
19·0	5·63	0·0131	5·62	0·0132
29·5	4·22	0·0127	4·22	0·0127
42·5	3·01	0·0123	3·02	0·0122

$k_0 = 0·0147.$

Tabelle 28.

$a = 0·1,\ c = 0·01,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
9·5	7·37	0·0139	—	—
19·5	5·51	0·0133	5·53	0·0132
34·0	3·74	0·0126	3·73	0·0126
46·5	2·71	0·0122	2·71	0·0122

$k_0 = 0·0149.$

Tabelle 29.

$a = 0·1,\ c = 0·1,\ n = 0·1.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
2·2	—	—	8·11	0·0414
4·0	6·84	0·0412	6·85	0·0411
6·5	5·44	0·0407	5·46	0·0406
19·5	1·65	0·0402	1·66	0·0400

$k_{0·1} = 0·0446.$

Tabelle 30.

$a = 0·1,\ c = 0·1,\ n = 0·2.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
2·2	8·26	0·0377	8·28	0·0373
4·0	7·08	0·0375	7.09	0·0373
6·5	5·73	0·0372	5·75	0·0370
19·5	1·92	0·0368	1·95	0·0364

$k_{0·2} = 0·0395.$

Tabelle 31.

$a = 0·1,\ c = 0·1,\ n = 0·5.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
2·5	8·27	0·0330	8·30	0·0324
6·0	6·42	0·0321	6·44	0·0319
11·0	4·47	0·0318	4·49	0·0316
22·5	2·01	0·0309	2·03	0·0308

$k_{0·5} = 0·0326.$

Tabelle 32.

$a = 0·1,\ c = 0·1,\ n = 1·0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
2·5	8·43	0·0297	8·44	0·0295
6·0	6·70	0·0290	6·72	0·0288
11·0	4·84	0·0286	4·86	0·0285
22·5	2·46	0·0271	2·45	0·0271

$k_{1·0} = 0·0295.$

Tabelle 33.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 2{\cdot}0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
2·5	8·67	0·0248	8·66	0·0250
6·0	7·11	0·0247	7·10	0·0248
11·0	5·38	0·0245	5·38	0·0245
22·5	2·95	0·0235	2·96	0·0235

$k_{2\cdot0} = 0{\cdot}0249.$

Versuche mit n-Buttersäure.

Tabelle 34.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
3	8·65	0·0210	8·67	0·0207
7	7·24	0·0200	7·27	0·0198
12	5·85	0·0194	5·86	0·0193
23	3·76	0·0185	3·77	0·0184

$k_0 = 0{\cdot}0215.$

Tabelle 35.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}05,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
4·1	8·78	0·0138	8·80	0·0139
11·0	7·14	0·0133	7·16	0·0132
22·0	5·23	0·0128	5·26	0·0127
47·5	2·73	0·0119	2·71	0·0119

$k_0 = 0{\cdot}0144.$

Tabelle 36.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}01,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
13·0	8·53	0·00531	8·52	0·00535
34·5	6·65	0·00514	6·67	0·00510
59·5	5·09	9·00493	5·13	0·00487
82·5	4·01	0·00481	—	—

$k_0 = 0{\cdot}00562.$

Tabelle 37.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 0{\cdot}5.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
5·0	8·55	0·0136	8·57	0·0134
17·0	5·96	0·0132	5·96	0·0132
30·5	4·00	0·0130	3·99	0·0131
46·0	2·56	0·0129	2·57	0·0128

$k_{0\cdot5} = 0{\cdot}0137.$

Tabelle 38.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 1{\cdot}0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
5·0	8·63	0·0128	8·66	0·0125
17·0	6·16	0·0124	6·17	0·0123
30·5	4·24	0·0122	3·05	0·0122
46·0	2·84	0·0119	2·85	0·0119

$k_{1\cdot0} = 0{\cdot}0125.$

Tabelle 39.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 2{\cdot}0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
5·0	8·77	0·0114	8·78	0·0113
17·0	6·42	0·0113	6·45	0·0112
30·5	4·63	0·0110	4·64	0·0109
46·0	3·25	0·0106	3·26	0·0106

$k_{2\cdot0} = 0{\cdot}0112.$

Versuche mit Isovaleriansäure.

Tabelle 40.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
12·0	8·73	0·00491	8·74	0·00487
39·5	6·62	0·00454	6·62	0·00454
70·5	4·99	0·00428	4·98	0·00429
104·5	3·74	0·00409	3·74	0·00409

$k_0 = 0{\cdot}00493.$

Tabelle 41.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}05,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
26·5	8·28	0·00309	8·32	0·00302
61·0	6·62	0·00294	6·65	0·00288
120·0	4·63	0·00279	4·66	0·00276
159·5	3·72	0·00269	3·76	0·00267

$k_0 = 0{\cdot}00319.$

Tabelle 42.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}01,\ n = 0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
60·5	8·48	0·00118	8·48	0·00118
119·5	7·25	0·00117	7·28	0·00115
240·0	5·43	0·00111	5·45	0·00110
326·0	4.49	0·00107	4·51	0·00106

$k_0 = 0{\cdot}00123.$

Tabelle 43.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 0{\cdot}1.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
16·0	8·59	0·00413	8·60	0·00410
70·0	5·47	0·00374	5·46	0·00375
105·5	4·12	0·00365	4·16	0·00361
152·0	2·86	0·00358	2·89	0·00354

$k_{1\cdot0} = 0{\cdot}00411.$

Tabelle 44.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 0{\cdot}2.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
16·0	8·70	0·00378	8·70	0·00378
70·0	5·66	0·00353	5·65	0·00354
108·0	4·25	0·00344	4.25	0·00344
152·0	3·02	0·00343	3·02	0·00343

$k_{0\cdot2} = 0{\cdot}00376.$

Tabelle 45.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 0{\cdot}5.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
31·5	7·78	0·00346	7·79	0·00344
70·5	5·80	0·00336	5·80	0·00336
108·0	4·45	0·00326	4·47	0·00324
152·0	3·20	0·00325	3·21	0·00324

$k_{0\cdot5} = 0{\cdot}0035.$

Tabelle 46.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 1{\cdot}0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
31·5	7·85	0·00334	7·83	0·00337
70·0	5·90	0·00327	5·89	0·00328
108·0	4·52	0·00319	4·53	0·00318
152·0	3·33	0·00314	3·35	0 00312

$k_{1\cdot0} = 0{\cdot}00338.$

Tabelle 47.

$a = 0{\cdot}1,\ c = 0{\cdot}1,\ n = 2{\cdot}0.$

t	$a-x$	k	$a-x$	k
31·5	7·95	0·00316	7·95	0·00316
70·0	6·05	0·00312	6·07	0·00310
107·0	4·76	0·00301	4·75	0·00302
152·0	3·55	0·00295	3·56	0·00295

$k_{2\cdot0} = 0{\cdot}0032.$

Die drei letzten k_n-Werte sind graphisch extrapoliert.

C. Diskussion der Resultate.

Wie die Affinitätskonstanten des Trinitrokresols in Äthylalkohol sich mit Wasserzusatz ändern und wie diese Änderung in analoger Weise vor sich geht, wie bei Pikrinsäure, darauf ist schon oben in Abschnitt A hingewiesen. Hier sei ein eigentümliches Verhalten der Trinitrophenole im Gegensatz zu anderen untersuchten Säuren erwähnt, das beim Vergleich der Affinitätskonstanten in Methyl- und Äthylalkohol in die Augen fällt. Im allgemeinen ist die Affinitätskonstante einer Säure in Methylalkohol grösser als in Äthylalkohol. Vergleicht man nun die Affinitätskonstanten verschiedener Säuren in den beiden Alkoholen, so zeigt es sich, dass bei beiden Trinitrophenolen die Affinitätskonstanten in Äthylalkohol die in Methylalkohol bei steigendem Wasserzusatz einholen und bald übertreffen, während dies bei den anderen untersuchten Säuren nicht der Fall ist, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle 48.

Vergleich von Affinitätskonstanten in CH_4O und C_2H_6O.

n	Pikrinsäure		Trinitro-*m*-kresol.	
	CH_4O	C_2H_6O	CH_4O	C_2H_6O
0	$1.55 \cdot 10^{-4}$	$8.32 \cdot 10^{-5}$	$3.47 \cdot 10^{-5}$	$1.59 \cdot 10^{-5}$
0.1	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.32 \cdot 10^{-4}$	$5.35 \cdot 10^{-5}$	$4.87 \cdot 10^{-5}$
0.2	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$7.97 \cdot 10^{-5}$	$8.38 \cdot 10^{-5}$
0.5	$6.65 \cdot 10^{-4}$	$9.29 \cdot 10^{-4}$	$1.52 \cdot 10^{-4}$	$1.95 \cdot 10^{-4}$
1.0	$1.48 \cdot 10^{-3}$	$2.57 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$5.58 \cdot 10^{-4}$
2.0	$4.03 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.09 \cdot 10^{-3}$	$2.21 \cdot 10^{-3}$
3.0	$7.72 \cdot 10^{-3}$	—	—	—

n	Trichloressigsäure		Trichlorbuttersäure	
	CH_4O	C_2H_6O	CH_4O	C_2H_6O
0	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$9.88 \cdot 10^{-7}$	$8.32 \cdot 10^{-8}$
0.1	$1.83 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	$1.55 \cdot 10^{-6}$	—
0.2	—	—	—	—
0.5	$5.62 \cdot 10^{-5}$	—	$4.53 \cdot 10^{-6}$	—
1.0	$1.28 \cdot 10^{-4}$	$3.63 \cdot 10^{-5}$	$9.77 \cdot 10^{-6}$	$2.82 \cdot 10^{-6}$
2.0	$3.44 \cdot 10^{-4}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$2.79 \cdot 10^{-5}$	$9.55 \cdot 10^{-6}$
3.0	$7.12 \cdot 10^{-4}$	$3.63 \cdot 10^{-4}$	$5.75 \cdot 10^{-5}$	$2.63 \cdot 10^{-5}$

Die Trinitrophenole sind demnach in Äthylalkohol mit 0.2 norm. Wassergehalt schon stärkere Säuren als in Methylalkohol vom selben Wassergehalt, während Trichloressigsäure und Trichlorbuttersäure selbst

bei $n = 3·0$ in Methylalkohol stärker sind als in Äthylalkohol. Indessen erklärt sich diese scheinbare Anomalie auf die Weise, dass erstens die Kurve, die die Abhängigkeit der Affinitätskonstanten vom Wassergehalt in Äthylalkohol zeigt, allgemein stärker ansteigt als die entsprechende in Methylalkohol, so dass einmal ein Schneiden der beiden Kurven eintreten muss, und dass zweitens die beiden Trinitrophenole schon in den zwei wasserfreien Alkoholen recht nahe beieinander liegende und relativ hohe Affinitätskonstanten besitzen, so dass ein Schneiden der beiden Kurven eher eintreffen muss als z. B. bei Trichloressigsäure, die in absolutem Methylalkohol eine mehr als 10mal so hohe Affinitätskonstante besitzt als in Äthylalkohol. Bei den beiden Trinitrophenolen ist das Verhältnis $CH_4O : C_2H_6O$ nur ungefähr 2.

Aus den Geschwindigkeitsmessungen in absolut äthylalkoholischer Lösung lässt sich zunächst das $\mathfrak{K}_0$[1]), die Geschwindigkeitskonstante der Esterbildung bei der H-Ionenkonzentration 1, berechnen. Die Werte von k_0 sind durch die H-Ionenkonzentration, die der jeweiligen Konzentration des Trinitrokresols c entspricht, zu dividieren. In der folgenden Tabelle 49 sind die Werte für α (siehe Tabelle 3), k_0, die auf die Zeit 0 extrapolierten Geschwindigkeitskonstanten und die Quotienten $\frac{k_0}{c \cdot \alpha} = \mathfrak{K}_0$ enthalten.

Tabelle 49.

Der Quotient $\frac{k_0}{c \cdot \alpha} = \mathfrak{K}_0$, wenn Trinitrokresol Katalysator.

c	α	Phenylessigsäure		Essigsäure		n-Buttersäure		i-Valeriansäure	
		k_0	$\mathfrak{K}_0$	k_0	$\mathfrak{K}_0$	k_0	$\mathfrak{K}_0$	k_0	$\mathfrak{K}_0$
0·1	0·0189	0·0228	12·06	0·0565	29·9	0·0216	11·43	0·00493	2·61
0·05	0·0255	0·0153	12·00	0·0371	29·1	0·0144	11·29	0·00321	2·52
0·01	0·0515[2])	0·00590	11·46	0·0148	28·7	0·00561	10·90	0·00123	2·39

Diese Zusammenstellung lässt erkennen, dass die Ansicht, die katalytische Wirkung einer Säure sei durch die Wasserstoffionenkonzentration bzw. durch die Konzentration der $H^{\cdot}$-Komplexionen allein gegeben, nicht gut richtig sein kann. Die $\mathfrak{K}_0$-Werte für Trinitrophenol als Katalysator fallen fürs erste deutlich grösser aus als die bei denselben Säuren mit Pikrinsäure erhaltenen und kleiner als die mit Trichloressigsäure und Trichlorbuttersäure erzielten, wie in einer folgen-

[1]) Für die Geschwindigkeitskonstante bei der H-Ionenkonzentration 1 sei der Ausdruck $\mathfrak{K}_0$ eingeführt, um Verwechslung mit K_0, der Affinitätskonstante, zu vermeiden.

[2]) Durch graphische Interpolation gefunden.

den Abhandlung näher gezeigt werden wird. Dann aber ist auch ein deutliches Fallen von $\mathfrak{K}_0$ mit abnehmender Konzentration wahrzunehmen. Man könnte ja letzteres Phänomen auf die nicht ganz exakte Berechnung des α aus den Leitfähigkeitswerten zurückführen. Es ist aber auffallend, dass dieses Sinken von $\mathfrak{K}_0$ mit abnehmender Konzentration des Katalysators bei allen Katalysatoren und besonders deutlich bei den schwächsten auftritt und nicht bloss in äthylalkoholischer, sondern auch in methylalkoholischer Lösung.

Gelegentlich der Esterifikation in Methylalkohol wurde auf die wenn auch kleine Variation von $\mathfrak{K}_0$ bei verändertem Katalysator hingewiesen, ebenso zeigte es sich dort, dass mit kleinerer Katalysatorkonzentration $\mathfrak{K}_0$ etwas kleiner ausfällt.

Auch der Einfluss von Wasserzusätzen auf die Geschwindigkeit der Esterbildung in Äthylalkohol deutet darauf hin, dass nicht das Komplexion Alkohol-$H^{\cdot}$ allein die Geschwindigkeit des Umsatzes bedingt, sondern dass auch noch andere Einflüsse (der nichtdissoziierte Komplex?) mitwirkend sind. Hier sei nur auf die oben mitgeteilten Versuchsreihen mit Trinitrokresol als Katalysator Bezug genommen. Das Verhalten anderer Katalysatoren gegenüber Wasserzusätzen sei einer späteren Mitteilung vorbehalten.

In Methylalkohol wurde als Gleichgewichtskonstante r im System CH_4O, HCl, H_2O aus Leitfähigkeitsmessungen $r = 0{\cdot}23$ gefunden. Der Wassereinfluss bei Veresterungen in Methylalkohol liess sich gut mit Hilfe der naheliegenden Zahl 0·21 berechnen. In Äthylalkohol wurde aus Leitfähigkeitsmessungen $r = 0{\cdot}058$ gefunden. Mit Hilfe dieser Zahl lässt sich bei keiner Esterifikation der Wassereinfluss auch nur angenähert berechnen. Bei Anwendung von 0·1 norm. HCl wurde r empirisch zu 0·15 gefunden.

In früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass sich die Geschwindigkeitskonstanten in Methylalkohol für schwächere Säuren als Katalysatoren bei einem Wasserzusatz n nach der Formel $k_n = \frac{\mathfrak{K}_0 \alpha_n c \cdot r}{n + r}$ berechnen liessen, worin $r = 0{\cdot}21$ gesetzt wurde, dies ist die Gleichgewichtskonstante für das System CH_4O, HCl, H_2O. Die entsprechende Konstante für Äthylalkohol ist nach Leitfähigkeitsmessungen 0·058, doch lässt sich dieser Wert, wie oben erwähnt, nicht anwenden, sondern es mussten höhere Werte für r eingesetzt werden, und zwar verschiedene für verschiedene Säuren. Für die hier behandelten ergibt sich mit den empirisch gewählten r-Werten folgende Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen k-Werten für $c = 0{\cdot}1$.

Tabelle 50. Der Wassereinfluss, berechnet nach $k_n = \dfrac{\Re_0 \alpha_n c \cdot r}{n + r}$.

n	Phenylessigsäure $r = 0.075$		Essigsäure $r = 0.075$		n-Buttersäure $r = 0.085$		i-Valeriansäure $r = 0.09$	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
0·1	0·0172	0·0167	0·0427	0·0431	—	—	0·00412	0·00411
0·2	0·0151	0·0149	0·0374	0·0395	—	—	0·00373	0·00376
0·5	0·0125	0·0130	0·0313	0·0326	0·0132	0·0137	0·00317	0·00350
1·0	0·0120	0·0115	0·0299	0·0295	0·0127	0·0127	0·00306	0·00338
2·0	0·0128	0·0104	0·0315	0·0249	0·0136	0·0112	0·00327	0·0032

Die Werte für $\Re_0$ sind Tabelle 49 entnommen (für $c = 0·1$), die ür α_n den Tabellen 4 bis 8.

Die berechneten Werte stimmen leidlich mit den gefundenen bis $n = 1$. Für $n = 2$ sind die gefundenen Werte viel niedriger als die erechneten. Auffallend ist es, dass die berechneten Werte für $n = 2$ n allen Fällen etwas höher sind als die berechneten Werte für $n = 1$, was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, dass die Berechnung von α für die bei $n = 2$ schon stark dissoziierte Säure zu Werten ührt, die zu hoch ausfallen.

In der folgenden Tabelle ist das Verhältnis der k_0-Werte zu den eweiligen k_n-Werten angegeben.

Tabelle 51. Die Quotienten $\dfrac{k_0}{k_n}$.

n	Phenylessigsäure		Essigsäure		n-Buttersäure		i-Valeriansäure	
	k_0	$\frac{k_0}{k_n}$	k_0	$\frac{k_0}{k_n}$	k_0	$\frac{k_0}{k_n}$	k_0	$\frac{k_0}{k_n}$
0	0·0228	—	0·0565	—	0·0215	—	0·00493	—
0·1	0·0167	1·36	0·0446	1·27	—	—	0·00411	1·20
0·2	0·0152	1·50	0·0395	1·43	—	—	0·00376	1·31
0·5	0·0132	1·75	0·0326	1·73	0·0137	1·58	0·00350	1·41
1·0	0·0114	1·98	0·0295	1·92	0·0125	1·72	0·00338	1·46
2·0	0·0104	2·16	0·0249	2·27	0·0112	1·92	0·00320	1·54

Während also die Konstanten für Phenylessigsäure und Essigsäure ürch Wasser ungefähr gleich stark beeinflusst werden, ist diese Beinflussung bei n-Buttersäure und noch mehr bei Isovaleriansäure kleiner. ei kleinen Wasserzusätzen ist der Unterschied klein, so dass das r er Interpolationsfosmel für alle vier Säuren gleich gross (gleich 2) geetzt werden konnte. Bei grösseren hingegen zeigen nicht mehr alle äuren die gleiche Herabsetzung der Veresterungskonstanten. Darauf

wurde schon vor 15 Jahren gelegentlich der Esterbildung in Methylalkohol hingewiesen. Auf diese Erscheinung wird in einer späteren Abhandlung näher eingegangen werden.

Zusammenfassung.

1. Die Leitfähigkeiten des Natrium- und des Anilinsalzes des Trinitro-*m*-kresols in absolutem und wasserhaltigem Äthylalkohol wurden bestimmt und daraus das λ_∞ für das Trinitro-*m*-kresol selbst berechnet.

2. Die Leitfähigkeit des freien Trinitro-*m*-kresols in absolutem und wasserhaltigem Äthylalkohol wurde gemessen und der Dissoziationsgrad und die Affinitätskonstante nach Bjerrums Methode berechnet.

3. Die Veresterungsgeschwindigkeit von Phenylessigsäure, Essigsäure, *n*-Buttersäure und *i*-Valeriansäure wurde unter Anwendung von Trinitro-*m*-kresol als Katalysator in absolutem und wasserhaltigem Äthylalkohol gemessen.

4. Die Berechnung von $\mathfrak{K}_0$, der Geschwindigkeitskonstante für die *H*-Ionkonzentration 1, ergab grössere Werte, als sie für Pikrinsäure als Katalysator gefunden sind, auch scheint $\mathfrak{K}_0$ nicht unabhängig von der Konzentration des Trinitrokresols zu sein.

5. Die herabsetzende Wirkung von Wasserzusätzen auf die Veresterungsgeschwindigkeit zeigte sich zwar für Essigsäure und Phenylessigsäure ungefähr gleich gross, erwies sich aber kleiner bei *n*-Buttersäure und noch kleiner bei *i*-Valeriansäure.

Diese Versuche wurden mit Unterstützung von „Statens videnskabelige Forskningsfond“ ausgeführt, wofür wir unseren Dank aussprechen.

Oslo, Chemisches Universitätslaboratorium.
Januar 1928.

Über die Beeinflussung der Mischbarkeit binärer flüssiger Systeme durch Zusatz eines dritten Stoffes.

Von

Carl Wagner.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 5. 1. 28.)

1. Allgemeine Behandlung mit Hilfe des thermodynamischen Potentials.

Binäre Systeme weisen im flüssigen Zustand vielfach nur eine eschränkte Mischbarkeit auf. Durch Erhöhung, teilweise auch durch rniedrigung der Temperatur, kann häufig ein Gebiet vollständiger lischbarkeit in allen Verhältnissen erreicht werden. Die Grenztempeatur wird als obere bzw. untere kritische Lösungs- oder Mischungsemperatur bezeichnet. Durch Zusatz eines dritten Stoffes wird diese neist stark verschoben, und zwar sowohl im Sinne einer Erweiterung ls auch einer Verengerung des Gebietes vollständiger Mischbarkeit n letzterem Falle also Erhöhung der oberen, Erniedrigung der unteren ritischen Mischungstemperatur). Von verschiedenen Seiten ist bereits ersucht worden, die empirisch aufgefundenen Gesetzmässigkeiten über orzeichen und Grösse der Verschiebung der kritischen Mischungsemperatur zu formulieren, ohne dass es bis jetzt gelungen zu sein cheint, die spezifische Wirkung der einzelnen Zusatzstoffe mit anderen rössen, insbesondere den Löslichkeitsverhältnissen, in einen strengen usammenhang zu bringen[1]). Nachfolgend soll nun thermodynamisch bgeleitet werden, dass die Veränderung der kritischen Mischungsemperatur durch die Art der Abhängigkeit der Löslichkeit des zuesetzten Stoffes von der Zusammensetzung des betrachteten binären ystems abhängt.

[1]) Vgl. z. B. die zusammenfassende Darstellung bei J. Timmermanns, Zeitschr. physik. Chemie 58, 129 (1907) sowie H. W. B. Roozeboom, Die heterogenen Gleichewichte vom Standpunkt der Phasenlehre. 3. Heft: Die ternären Gleichgewichte. Von . A. H. Schreinemakers. 2. Teil. Braunschweig 1913. S. 1 bis 106, insbesondere . 95 ff.

Wird in einem rechtwinkligen Koordinatensystem die Zusammensetzung des vorgelegten binären Gemisches als Molenbruch x der ersten Komponente als Abszisse und das thermodynamische Potential ζ für ein Mol der Mischung als Ordinate aufgetragen, so entsteht die sogenannte ζ-Kurve. Bedingung für die unvollständige Mischbarkeit ist nun, dass an die ζ-Kurve eine Doppeltangente gelegt werden kann. Innerhalb dieses Gebietes ist das thermodynamische Potential des homogenen Gemisches grösser als dasjenige des heterogenen, das aus denjenigen Phasen besteht, deren Zusammensetzungen den beiden Berührungspunkten der Doppeltangente entsprechen. Zwischen den Berührungspunkten muss nun die Kurve zwei Wendepunkte haben. Bei der kritischen Mischungstemperatur T_k und dem entsprechenden Mischungsverhältnis x_k werden zwei Phasen identisch, d. h. die beiden Berührungspunkte der Doppeltangente sowie die beiden Wendepunkte fallen in einen einzigen Punkt zusammen, so dass man für den kritischen Punkt die folgenden Bedingungsgleichungen erhält[1][2]):

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{x_k,\, T_k} = 0. \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^3}\right)_{x_k,\, T_k} = 0. \quad (2)$$

Im folgenden sei nun ein ternäres System betrachtet, das x Mol der ersten Komponente, $1-x$ Mol der zweiten Komponente und c Mol der dritten Komponente (Zusatzstoff) enthalte. In einem dreiachsig rechtwinkligen Koordinatensystem seien nunmehr x, c und das thermodynamische Potential ζ des homogenen Systems als Funktion von x und c auf den drei Achsen aufgetragen. Die früher betrachtete ζ-Kurve des binären Systems entspricht sodann der Schnittkurve der jetzt entstandenen ζ-Fläche mit der durch die x- und ζ-Achse bestimmten Ebene. Die Bedingung für das Auftreten eines Entmischungsgebietes im ternären System ist nunmehr die Möglichkeit einer Doppelberührungsebene an die ζ-Fläche oder, anders ausgedrückt, das Vorhandensein eines konkav-konvexen oder konkaven Teils[3]). Die Frage nach dem Einfluss des Zusatzes eines dritten Stoffes auf die Mischbarkeit eines binären Systems läuft somit auf eine Untersuchung der Krümmungsverhältnisse der ζ-Fläche hinaus. Zu deren Charakterisierung dienen

[1]) Vgl. F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 93 (1897).

[2]) Die in diesen und den folgenden Gleichungen den Differentialquotienten beigesetzten Grössen dienen zur näheren Kennzeichnung der Stelle, an welcher der betreffende Differentialquotient zu nehmen ist.

[3]) Vgl. F. A. H. Schreinemakers, loc. cit.

ie sogenannten Hauptkrümmungsradien ϱ_1 und ϱ_2, die durch je eine ler beiden Lösungen folgender quadratischen Gleichung gegeben sind[1]).

$$\left.\begin{aligned}\varrho^2\cdot\left\{\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\cdot\frac{\partial^2\zeta}{\partial c^2}-\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x\,\partial c}\right)^2\right\}-\varrho\cdot\left\{\left[1+\left(\frac{\partial\zeta}{\partial c}\right)^2\right]\cdot\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}-2\,\frac{\partial\zeta}{\partial x}\cdot\frac{\partial\zeta}{\partial c}\cdot\frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial c}\right.\\ \left.+\left[1+\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^2\right]\cdot\frac{\partial^2\zeta}{\partial c^2}\right\}\cdot\sqrt{1+\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\zeta}{\partial c}\right)^2}+\left\{1+\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\zeta}{\partial c}\right)^2\right\}=0.\end{aligned}\right\}\quad(3)$$

Sind beide Lösungen dieser Gleichung positiv, so ist die ζ-Fläche n dieser Stelle konvex. Ist eine positiv, die andere negativ, so ist ie Fläche konkav-konvex, und wenn beide negativ sind, so ist die 'läche konkav.

Zur Berechnung der Ableitungen von ζ ist der Satz zu benutzen, ass die Ableitung nach einer Komponente (gemessen in Mol) gleich em chemischen Potential dieser Komponente ist[2]). Dieses muss aber leich demjenigen des mit dem Gemisch im Gleichgewicht stehenden)ampfes sein. Das chemische Potential eines idealen Gases vom)ruck p und der Temperatur T ist aber gleich $RT\cdot\ln p+f(T)$, worin ? die Gaskonstante und $f(T)$ eine Funktion allein der Temperatur edeutet. Für die dritte Komponente (Index 3) gilt somit:

$$\frac{\partial\zeta}{\partial c}=RT\cdot\ln p_3+f_3(T). \quad (4)$$

Für das Nachfolgende sei nun angenommen, dass der Partialdruck p_3 er dritten Komponente bei hinreichend kleinen Konzentrationen, die llein berücksichtigt werden sollen, proportional der Konzentration c esetzt werden kann. Der Proportionalitätsfaktor sei mit $\frac{1}{\lambda}$ bezeichnet:

$$p_3=\frac{1}{\lambda}\cdot c. \quad (5)$$

Bei dieser Definition ist λ die Konzentration für $p_3=1$ oder auch, nders ausgedrückt, eine der Löslichkeit proportionale Grösse, die nur och Funktion von x und T ist. Weiterhin ist (5) in (4) einzuführen:

$$\frac{\partial\zeta}{\partial c}=RT\cdot\ln c-RT\cdot\ln\lambda+f_3(T). \quad (6)$$

Durch Differentation folgt sodann:

$$\frac{\partial^2\zeta}{\partial c^2}=RT\cdot\frac{1}{c}, \quad (7)$$

1) Vgl. z. B. Serret-Scheffers, Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung. Band. Leipzig 1908. S. 504.

2) Vgl. z. B. K. F. Herzfeld in H. Geiger und K. Scheel, Handbuch der Physik, and IX. Berlin 1926. S. 67 ff.

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial c} = -RT \cdot \frac{\partial \ln \lambda}{\partial x}, \tag{8}$$

$$\frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^2 \partial c} = -RT \cdot \frac{\partial^2 \ln \lambda}{\partial x^2}. \tag{9}$$

In der letzten Gleichung ist die rechte Seite unabhängig von c. Die Integration nach c ist somit leicht auszuführen, wobei $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{c=0}$ als Integrationskonstante zu setzen ist.

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{c=0} - c \cdot RT \cdot \frac{\partial^2 \ln \lambda}{\partial x^2}. \tag{10}$$

Nun ist für hinreichend kleine Werte von c der Wert von $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial c^2}$ sehr gross. Es gibt daher stets ein gewisses Gebiet für positive kleine Werte von c, in welchem die eine Wurzel der Gleichung (3) und damit auch ein Hauptkrümmungsradius positiv ist, die Fläche also konvex oder konkav-konvex. Zur Untersuchung der Krümmung der ζ-Fläche innerhalb dieses Bereiches genügt es daher, das Vorzeichen des Produktes der beiden Hauptkrümmungsradien festzustellen. Für dieses Produkt gilt[1]):

$$\varrho_1 \cdot \varrho_2 = \frac{1 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial c}\right)^2}{\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 \zeta}{\partial c^2} - \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial c}\right)^2}. \tag{11}$$

Da der Zähler des Bruches in (11) sicher positiv ist, kommt es also lediglich auf das Vorzeichen des Nenners an. Für diesen folgt auf Grund von (7), (8) und (10):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 \zeta}{\partial c^2} - \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial c}\right)^2 &= \frac{RT}{c} \cdot \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{c=0} + (RT)^2 \cdot \left[-\frac{\partial^2 \ln \lambda}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial x}\right)^2 \right] \\ &= \frac{RT}{c} \cdot \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{c=0} - (RT)^2 \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

2. Zusatz eines dritten Stoffes bei der kritischen Mischungstemperatur des binären Systems.

Bei der kritischen Mischungstemperatur und dem entsprechenden Mischungsverhältnis des binären Systems ist in (12) auf Grund von (2) $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{c=0} = 0$, und folglich ist das Vorzeichen von $\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}$ für die Krümmung der ζ-Fläche massgebend, und zwar ist bei einem positiven

[1]) Vgl. Serret-Scheffers, loc. cit. sowie F. A. H. Schreinemakers, loc. cit.

Wert von $\frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}$ die ζ-Fläche konkav-konvex; in diesem Fall tritt also Entmischung ein.

Ein positiver Wert von $\frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}$ bedeutet einen gegen die Abszissenachse konvexen Kurvenverlauf, wenn x als Abszisse und λ als Ordinate aufgetragen wird, entsprechend kleineren Werten von λ als bei gradlinigem Kurvenverlauf, der ein additives Verhalten darstellen würde. Man kann daher das Ergebnis in folgender Form aussprechen: *Zusatz einer dritten Komponente zu einem binären Gemisch bewirkt eine Verengerung (Erweiterung) des Temperaturgebietes vollständiger Mischbarkeit, wenn die Löslichkeit des zugesetzten Stoffes in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des binären Gemisches kleiner (grösser) ist, als einem additiven Verhalten der Löslichkeit in der Umgebung der kritischen Zusammensetzung entspricht.*

Dieses Ergebnis wird qualitativ im folgenden Sinne durch die Erfahrung bestätigt. Hauptsächlich verringern solche Zusätze das Gebiet vollständiger Mischbarkeit (Erhöhung der oberen kritischen Mischungstemperatur, Erniedrigung der unteren), die in der einen Komponente wesentlich leichter als in der anderen löslich sind. Gleichzeitig ist bekannt, dass die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Zusammensetzung sehr häufig nicht linear ist, sondern dass sich bei der graphischen Darstellung ein konvexer Kurvenverlauf für λ als Funktion von x, also ein positiver Wert von $\frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}$ ergibt[1]. Ein Versuch zur molekulartheoretischen Deutung dieser Regelmässigkeit ist weiter unten gegeben.

Eine Erhöhung der Mischbarkeit (Erniedrigung der oberen, Erhöhung der unteren kritischen Mischungstemperatur) wird einerseits besonders bei Zusatz solcher Stoffe beobachtet, die in beiden Komponenten des Systems leicht löslich sind. Freilich scheint letztere Bedingung im qualitativen Sinne notwendig, aber noch nicht hinreichend zu sein Aceton ist z. B. sowohl mit Phenol als auch mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Trotzdem erniedrigt Zusatz kleiner Mengen Aceton die gegenseitige Löslichkeit im System Phenol—Wasser[2]. Bei grösserem Zusatz von Aceton wird wiederum vollständige Mischbarkeit

[1] Vgl. V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Leipzig 1907. S. 140 ff.

[2] F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. physik. Chemie 33, 78 (1900).

erreicht, doch scheidet diese Tatsache aus der Diskussion aus, da hier nur die Wirkung kleiner Zusätze betrachtet werden soll.

In Systemen aus Wasser und einem organischen Stoff erhöhen ferner Salze mit organischem Kation oder Anion die Mischbarkeit. J. Timmermanns[1]) hat z. B. für das System Wasser—Phenol gefunden, dass ein Zusatz von Natriumoleat die obere kritische Mischungstemperatur ganz bedeutend herabsetzt. Die entwickelten Formeln sind insofern auf Salze nicht direkt anwendbar, weil an Stelle von (5) die allgemeinere Gleichung

$$p_3 = \frac{1}{\lambda^q} \cdot c^q \tag{13}$$

zu treten hat, wobei q die Zahl der Ionen bedeutet, in die der Elektrolyt bei der elektrolytischen Dissoziation zerfällt (also bei binären Elektrolyten $q = 2$)[2]). Bei dieser Formulierung ist λ^q dem Löslichkeitsprodukt, λ der Löslichkeit proportional. An Stelle von (12) erhält man:

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 \zeta}{\partial c^2} - \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial c}\right)^2 = q^2 \cdot \left\{\frac{RT}{q \cdot c} \cdot \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{c=0} - (RT)^2 \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}\right\}. \tag{14}$$

Auch bei Salzen ist somit [innerhalb des Gültigkeitsbereiches von (13)] das Vorzeichen von $\frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}$ massgebend. Die Bedingungen im Sinne einer Erhöhung der Mischbarkeit liegen bei organischen Salzen (und anderen stark zur Hydratation neigenden Stoffen) nun insofern besonders günstig, als unter geeigneten Umständen direkt ein Maximum von λ mit entsprechend negativem $\frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}$ zu erwarten ist. Denn einerseits ist die ionisierte Gruppe in Wasser leicht löslich, in dem organischen Lösungsmittel hingegen schwer löslich. Gerade umgekehrt liegen aber die Verhältnisse für den organischen Rest, der von dem organischen Lösungsmittel wesentlich leichter als von Wasser gelöst wird. Bei mittleren Mischungsverhältnissen des binären Systems wird nun sowohl die ionisierte Gruppe als auch der organische Rest relativ gut löslich sein, so dass ein Maximum der Löslichkeit zustande kommen kann. Diese Überlegungen machen vielleicht nicht nur die bisher bekannten Tatsachen verständlich, sondern dürften auch darüber

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Der Einfluss unvollständiger Dissoziationen bzw. der Abweichungen von den Grenzgesetzen für verdünnte Lösungen soll nicht diskutiert werden, da dieser Effekt im Grenzfall hinreichender Verdünnung verschwindet und die Ergebnisse zunächst doch nur qualitativ zu verwerten sind.

hinaus für die rationelle Auswahl von Zusätzen von Bedeutung sein, um auf diese Weise die gegenseitige Löslichkeit zweier Flüssigkeiten für technische und sonstige Zwecke zu erhöhen (vgl. hierzu auch S. 285).

3. Kritische Mischungstemperatur ternärer Systeme.

Mit Hilfe der entwickelten Gleichungen lässt sich nunmehr für eine gegebene Temperatur auch diejenige Zusammensetzung x, c [innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Gleichung (5) bzw. (13)] bestimmen, bei welcher zwei Phasen des ternären Systems identisch werden, d. h. es kann die Zusammensetzung x, c der kritischen Phase bei dieser Temperatur bestimmt werden. Im Sinne der Darstellung mit Hilfe der ζ-Fläche heisst dies, dass derjenige Punkt im x-, c-, ζ-Raum zu suchen ist, in dem an die ζ-Fläche eine Tangente mit einer Berührung dritter Ordnung gelegt werden kann (sogenannter Faltenpunkt). Dieser Punkt muss zunächst auf derjenigen Kurve (der sogenannten Spinodalkurve) liegen, die den konvexen Teil der Fläche von dem konkav-konvexen Teil trennt. Die Bedingungsgleichung der Spinodalkurve lautet daher:

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 \zeta}{\partial c^2} - \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial c}\right)^2 = 0 \tag{15}$$

oder auf Grund von (12):

$$\frac{1}{c} \cdot \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{c=0} - RT \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2} = 0. \tag{16}$$

In jedem Punkt der Spinodalkurve kann eine Tangente mit einer Berührung zweiter Ordnung ($d^2 \zeta = 0$) an die ζ-Fläche gelegt werden. Der Quotient $\dfrac{dc}{dx}$ für die Gleichung dieser Tangente ist aus folgendem Ansatz zu entnehmen.

$$d^2 \zeta = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \cdot (dx)^2 + 2 \cdot \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial c} \cdot (dx \cdot dc) + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial c^2} \cdot (dc)^2 = 0. \tag{17}$$

Unter Berücksichtigung von (7) bis (9) und (16) ergibt sich:

$$dc = c \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial x} \cdot dx. \tag{18}$$

Die Bedingungsgleichung dafür, dass die in jedem Punkt der Spinodalkurve mögliche Tangente mit einer Berührung zweiter Ordnung in Faltenpunkt gleichzeitig eine solche mit einer Berührung dritter Ordnung ist, lautet:

$$\left.\begin{aligned} d^3 \zeta = \frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^3} \cdot (dx)^3 + 3 \cdot \frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^2 \partial c} \cdot (dx)^2 \cdot dc \\ + 3 \cdot \frac{\partial^3 \zeta}{\partial x \partial c^2} \cdot dx \cdot (dc)^2 + \frac{\partial^3 \zeta}{\partial c^3} \cdot (dc)^3 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Die Ausrechnung ergibt unter Berücksichtigung von (7), (8), (10) und (18) die Bedingungsgleichung:

$$\left(\frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^3}\right)_{c=0} - RT \cdot \frac{c}{\lambda} \cdot \frac{\partial^3 \lambda}{\partial x^3} = 0. \tag{20}$$

Aus Gleichung (18) und (20) sind nunmehr die Konzentration x und c der kritischen Phase zu berechnen. Hierzu ist erforderlich, $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{c=0}$ und $\left(\frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^3}\right)_{c=0}$ als Funktion von x bei der vorgegebenen Temperatur zu kennen. Für die kritische Temperatur T_k und das kritische Mischungsverhältnis x_k des binären Systems gelten nun die Gleichungen (1) und (2). Dann gilt unter Weglassung der Glieder höherer Ordnung folgende Reihenentwicklung:

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{c=0} = (T - T_k) \cdot \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{c=0} + \cdots \tag{21}$$

$$\left(\frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^3}\right)_{c=0} = (x - x_k) \cdot \left(\frac{\partial^4 \zeta}{\partial x^4}\right)_{c=0} + (T - T_k) \cdot \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^3}\right)_{c=0} + \cdots \tag{22}$$

Zur Berechnung von $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)$ und $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^3}\right)$ dienen folgende Überlegungen. Allgemein gilt die Differentialgleichung für den Zusammenhang zwischen thermodynamischen Potential und der Gesamtenergie U:

$$T \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial T} = \zeta - U - P \cdot V. \tag{23}$$

Das letzte Glied $P \cdot V$ (Druck mal Volumen) kann bei geringen Drucken, wie sie den Versuchsbedingungen zunächst entsprechen, vernachlässigt werden. Sodann erhält man durch zweimaliges Differenzieren nach x:

$$\frac{\partial}{\partial T} \cdot \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right) = \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right). \tag{24}$$

Für die Gesamtenergie des binären Systems sei gesetzt:

$$U = x \cdot U_1 + (1 - x) \cdot U_2 + Q. \tag{25}$$

Hierin bedeutet U_1 die Gesamtenergie von einem Mol der ersten Komponente, U_2 diejenige der zweiten Komponente und Q (Funktion von x) die beim Vermischen von x Mol der ersten Komponente mit $(1 - x)$ Mol der zweiten Komponente gebundene Wärmemenge (= negative Mischungswärme). Durch zweimalige Differentation von (25) nach x und Einsetzen in (24) unter Beachtung von (1) erhält man:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{x_k, T_k} = -\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial^2 Q}{\partial x^2}. \tag{26}$$

Ganz entsprechend ergibt sich unter Berücksichtigung von (2):

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^2}\right)_{x_k,\, T_k} = -\frac{1}{T}\cdot\frac{\partial^3 Q}{\partial x^3}. \tag{27}$$

Aus (16), (21) und (26) folgt:

$$c = -(T - T_k)\cdot\frac{\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2}}{RT^2\cdot\frac{1}{\lambda}\cdot\frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}} \tag{28}$$

und aus (20), (22) und (27):

$$x - x_k = \frac{1}{\frac{\partial^4 \zeta}{\partial x^4}}\cdot\left[RT\cdot\frac{c}{\lambda}\cdot\frac{\partial^3 \lambda}{\partial x^3} + (T - T_k)\cdot\frac{1}{T}\cdot\frac{\partial^3 Q}{\partial x^3}\right]. \tag{29}$$

Die Verschiebung des Mischungsverhältnisses x der Komponenten des binären Systems in der kritischen Phase des ternären Systems bei steigenden Zusätzen c [Gleichung für den Anfangsteil der „Kurve der kritischen Lösungen“ [1]] ist weniger interessant und soll daher nicht weiter diskutiert werden. Die Gleichung (28) für den Zusammenhang zwischen der Menge des Zusatzes c und der kritischen Temperatur des ternären Systems wird zweckmässig umgeschrieben:

$$T - T_k = -c\cdot\frac{RT^2\cdot\frac{1}{\lambda}\cdot\frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}}{\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2}}. \tag{30}$$

Falls ein Mol des Zusatzes in q Einzelmolekeln (Ionen) dissoziiert ist und dementsprechend (13) an Stelle von (5) einzuführen ist, ergibt sich die nur um den Faktor q verschiedene Gleichung:

$$T - T_k = -q\cdot c\cdot\frac{RT^2\cdot\frac{1}{\lambda}\cdot\frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}}{\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2}}. \tag{31}$$

Die durch die Gleichung (25) definierte Grösse Q muss nun sowohl für $x = 0\,(U = U_2)$ als auch für $x = 1\,(U = U_1)$ gleich Null sein. Für dazwischen liegende Werte von x kann die entsprechende Kurve einen einfachen parabelähnlichen Verlauf haben [2]). Für positive

---

[1]) H. W. B. Roozeboom, loc. cit., S. 22.

[2]) Vgl. z. B. C. Drucker und H. Weissbach, Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 209 (1925).

Werte von Q (negative Mischungswärme) ist sodann $\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2}$ negativ. Ferner folgt durch Anwendung des Le Chatelierschen Prinzips, dass es sich in diesem Falle um eine obere kritische Mischungstemperatur handelt. Für positive Werte von $\frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}$ ist in diesem Falle $T - T_k$ positiv, d. h. es findet eine Erhöhung der kritischen Mischungstemperatur statt. Ferner ist aus Gleichung (30) bzw. (31) ersichtlich, dass in der hier betrachteten ersten Näherung die Verschiebung der kritischen Mischungstemperatur nicht nur im Vorzeichen, sondern auch ihrer Grösse nach durch den Wert von $\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}$ bestimmt ist. Hierzu sei noch bemerkt, dass in Praxis häufig nicht die kritische Mischungstemperatur des ternären Gemisches, sondern einfach die Änderung der Mischungstemperatur beobachtet wird, wenn das Mischungsverhältnis gleich dem kritischen Mischungsverhältnis des binären Systems ist. Für hinreichend kleine Zusätze fallen jedoch beide Werte der Temperaturänderungen zusammen[1]).

Es ergibt sich weiterhin die Schlussfolgerung, dass die molare Erhöhung der kritischen Mischungstemperatur $\left(\frac{T - T_k}{c}\right)$ für jeden Zusatz spezifisch entsprechend dem Wert von $\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}$ ist. Insbesondere ergibt sich kein Grenzwert der Erhöhung der molaren kritischen Mischungstemperatur, dessen Existenz J. Timmermanns[2]) auf Grund seines experimentellen Materials annahm.

Aus Formel (30) ist ferner zu schliessen, dass die molare Erhöhung der kritischen Lösungstemperatur gross im Verhältnis zur molaren Erhöhung der Siedetemperatur sein muss, wie aus einem Vergleich mit der hierfür gültigen Formel:

$$\frac{\Delta T}{c} = \frac{R T^2}{\text{molare Verdampfungswärme}} \tag{32}$$

zu ersehen ist[3]). Im Bereich von 0° bis 100°, in welchem die meisten Messungen ausgeführt sind, sind zunächst die Werte RT^2 von derselben Grössenordnung (200000 cal · Grad). Der Wert $\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}$ ist von

---

1) Vgl. H. W. B. Roozeboom, loc. cit., S. 104.

2) Loc. cit.

3) Vgl. auch C. Drucker, Rec. Trav. Chem. d. Pays-Bas 42, 552 (1923).

der Grössenordnung 1 oder kleiner anzunehmen, $\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2}$ von der Grössenordnung von Q, also dem Absolutbetrage nach etwa 100 bis 1000 cal/Mol, während die Verdampfungswärmen grössenordnungsmässig 7000 cal/Mol betragen.

Ein genauer Vergleich der abgeleiteten Formeln mit experimentellen Daten ist allerdings nicht möglich, da diese nicht mit der erforderlichen Vollständigkeit bekannt sind.

Wie eingangs bemerkt, sollen die Mengen der drei Komponenten x, $1-x$ und c in Mol gerechnet werden. Man überzeugt sich jedoch leicht, dass für die Mengen x und $1-x$ der beiden ersten Komponenten ebensogut die Zählung in Gramm oder beliebigen Gewichtseinheiten möglich ist, ohne dass sich an der Ableitung und den erhaltenen Formeln irgend etwas ändert, wenn man beachtet, dass auch die Grösse und Funktionsform von λ und von Q von den benutzten Einheiten abhängen. Irgendwelche Annahmen über den Molekularzustand der beiden ersten Komponenten spielen also für das Ergebnis keine Rolle. Hingegen ist die Zählung von c insofern eindeutig festgelegt, als für das Molekulargewicht der dritten Komponente dasjenige des Dampfes zu nehmen ist, der nach Formel (5) bzw. (13) im Verteilungsgleichgewicht mit der flüssigen Phase stehen soll. Im übrigen sei darauf hingewiesen, dass ein derartiges Verteilungsgleichgewicht im wesentlichen zur anschaulichen Feststellung des Ausdrucks für das chemische Potential dieser Komponente nach (6) erfolgte, dessen Ableitung prinzipiell z. B. auch mit Hilfe der elektromotorischen Kräfte geeigneter Ketten möglich ist.

4. Die Veränderung der Mischbarkeit binärer Systeme beliebiger Zusammensetzung durch Zusatz eines dritten Stoffes.

Die bisherigen Überlegungen betreffen lediglich Gemische, deren Zusammensetzung einer kritischen Phase entspricht. Im folgenden seien die Verhältnisse abseits der kritischen Zusammensetzung betrachtet. Es handelt sich sodann nicht mehr um ein Identischwerden zweier Phasen, sondern um das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen bzw. um das Aufgehen einer Phase in einer anderen oder um das Identischwerden des Gesamtsystems mit einer der beiden jeweils koexistierenden Phasen. Für die Ableitungen ist die Benutzung des thermodynamischen Potentials entbehrlich. Statt dessen können auch die Partialdrucke betrachtet werden. Gleichbedeutend hiermit wäre die Verwendung der chemischen Potentiale der drei Komponenten.

Für die Partialdrucksänderungen der beiden ersten Komponenten durch Zusatz der dritten bei konstant gehaltenem x wurden in einer früheren Mitteilung[1]) folgende Ausdrücke abgeleitet:

$$\frac{\partial \ln p_1}{\partial c} = -1 - (1-x)\cdot\frac{\partial \ln \lambda}{\partial x}, \tag{33a}$$

$$\frac{\partial \ln p_2}{\partial c} = -1 + x\cdot\frac{\partial \ln \lambda}{\partial x}. \tag{33b}$$

Werden gleichzeitig Änderungen im Mischungsverhältnis x der beiden ersten Komponenten sowie der Temperatur berücksichtigt, so ist zu setzen:

$$d\ln p_1 = \left[-1-(1-x)\cdot\frac{\partial \ln \lambda}{\partial x}\right]\cdot dc + \frac{\partial \ln p_1}{\partial x}\cdot dx + \frac{\partial \ln p_1}{\partial T}\cdot dT, \tag{34}$$

$$d\ln p_2 = \left[-1+x\cdot\frac{\partial \ln \lambda}{\partial x}\right]\cdot dc + \frac{\partial \ln p_2}{\partial x}\cdot dx + \frac{\partial \ln p_2}{\partial T}\cdot dT. \tag{35}$$

Es sei nunmehr eine Phase eines binären Systems von der Zusamensetzung $x = \xi$ (x Molenbruch der ersten Komponente) gegeben, die in bezug auf eine zweite Phase desselben Systems mit dem Mischungsverhältnis $x = \eta$ gesättigt sein soll. Es wird nunmehr ein dritter Stoff zugesetzt derart, dass nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes seine Konzentration in der ersten Phase c betrage. Dann beträgt seine Konzentration in der anderen Phase $c\cdot\frac{\lambda_\eta}{\lambda_\xi}$, wie aus Gleichung (5) abgeleitet werden kann, wenn beachtet wird, dass die Partialdrucke einer Komponente über zwei miteinander im Gleichgewicht befindlichen Phasen gleich sein müssen. Die Grösse $\frac{\lambda_\eta}{\lambda_\xi}$ ist gleich dem Verhältnis der Löslichkeiten in den beiden Phasen oder gleich dem Verteilungskoeffizienten.

Damit beide Phasen bei irgendeiner Veränderung im Gleichgewicht bleiben, ist erforderlich, dass die Partialdrucke jeder der beiden Komponenten über der ersten und der zweiten Phase einander gleich bleiben.

[1]) C. Wagner, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 53 (1926): Gleichungen (7a) und (7b). Da in Gleichung (5) der vorliegenden Arbeit der Proportionalitätsfaktor zwischen dem Partialdruck der dritten Komponente und deren Konzentration mit $\frac{1}{\lambda}$ an Stelle von $\varkappa$ bezeichnet ist, also $-\ln\lambda$ für $\ln\varkappa$ steht, ist in den früher angegebenen Gleichungen $-\frac{\partial \ln \lambda}{\partial x}$ an Stelle von $\frac{\partial \ln \varkappa}{\partial x}$ zu setzen, um die in dieser Arbeit eingeführten Bezeichnungen zu erhalten. Die neue Bezeichnungsweise wurde deshalb gewählt, weil die Ergebnisse hierdurch wesentlich einfacher und klarer werden.

$$(d \ln p_1)_\xi = (d \ln p_1)_\eta, \tag{36}$$

$$(d \ln p_2)_\xi = (d \ln p_2)_\eta. \tag{37}$$

Durch Einführung von (34) und (35) erhält man:

$$\left.\begin{aligned}&\left[-1-(1-\xi)\cdot\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial x}\right)_\xi\right]\cdot dc + \left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial x}\right)_\xi \cdot d\xi + \left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial T}\right)_\xi \cdot dT \\ &= \left[-1-(1-\eta)\cdot\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial x}\right)_\eta\right]\cdot\frac{\lambda_\eta}{\lambda_\xi}\cdot dc + \left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial x}\right)_\eta \cdot d\eta + \left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial T}\right)_\eta \cdot dT,\end{aligned}\right\} \tag{38}$$

$$\left.\begin{aligned}&\left[-1+\xi\cdot\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial x}\right)_\xi\right]\cdot dc + \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial x}\right)_\xi \cdot d\xi + \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial T}\right)_\xi \cdot dT \\ &= \left[-1+\eta\cdot\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial x}\right)_\eta\right]\cdot\frac{\lambda_\eta}{\lambda_\xi}\cdot dc + \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial x}\right)_\eta \cdot d\eta + \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial T}\right)_\eta \cdot dT.\end{aligned}\right\} \tag{39}$$

Hieraus lässt sich zunächst die Änderung der gegenseitigen Löslichkeit zweier Flüssigkeiten durch einen Zusatzstoff bei konstanter Temperatur berechnen. Zur Vereinfachung wird hierbei zweckmässigerweise noch die Duhem-Margulessche Gleichung für das binäre System herangezogen.

$$x \cdot \frac{\partial \ln p_1}{\partial x} + (1-x)\cdot\frac{\partial \ln p_2}{\partial x} = 0. \tag{40}$$

Unter speziellen Voraussetzungen hat W. Nernst[1]) dieses Problem behandelt, indem er die Änderung der Konzentration der einen Komponente des binären Systems in derjenigen Phase betrachtete, in welcher der Zusatzstoff sehr wenig löslich sein sollte im Vergleich zu der anderen Phase. Weiterhin hat F. A. H. Schreinemakers[1]) das Gleichgewicht von zwei flüssigen und einer festen Phase eines binären Systems und die durch Zusatz einer dritten Komponente bedingte Änderung der „Übergangstemperatur“ untersucht.

Die allgemeine Lösung der Gleichungen (38) und (39) bei konstanter Temperatur unter Benutzung von (40) lautet[3]):

$$d\xi = \frac{dc}{\lambda_\xi}\cdot\left\{\left(\frac{\partial \lambda}{\partial x}\right)_\xi - \frac{\lambda_\eta - \lambda_\xi}{\eta - \xi}\right\}\cdot\frac{1}{\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial x}\right)_\xi - \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial x}\right)_\xi}. \tag{41}$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 16 (1890).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 305 (1898).

[3]) Die Formeln scheinen insofern unsymmetrisch zueinander zu sein, als der erste Faktor in beiden $\frac{dc}{\lambda_\xi}$ lautet. Man beachte jedoch, dass dc die Konzentration des Zusatzes in der ersten Phase ist, dass hingegen die Konzentration in der zweiten Phase $\frac{\lambda_\eta}{\lambda_\xi}\cdot dc$ beträgt.

$$d\eta = \frac{dc}{\lambda_\xi} \cdot \left\{ \left(\frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)_\eta - \frac{\lambda_\eta - \lambda_\xi}{\eta - \xi} \right\} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial x} \right)_\eta - \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial x} \right)_\eta}. \quad (42)$$

In den erhaltenen Formeln ist zunächst der zuletzt stehende Bruch mit dem Nenner $\frac{\partial \ln p_1}{\partial x} - \frac{\partial \ln p_2}{\partial x}$ für $x = \xi$ bzw. $x = \eta$ positiv, weil der Dampfdruck p_1 der ersten Komponente mit deren Gehalt ansteigt, sofern das betreffende Gebiet als homogenes System stabil ist, derjenige der zweiten Komponente p_2 aber abnimmt, somit $\frac{\partial \ln p_1}{\partial x}$ positiv und $\frac{\partial \ln p_2}{\partial x}$ negativ ist.

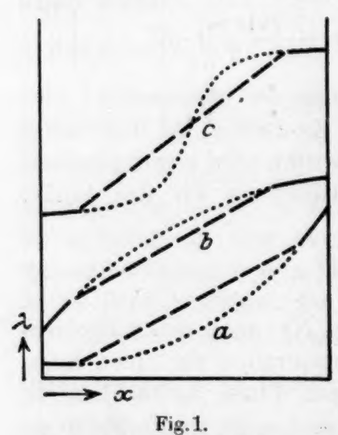


Fig. 1.
Typen von Löslichkeitskurven.

Das Vorzeichen des Ausdrucks innerhalb der geschwungenen Klammern bestimmt somit auch das Vorzeichen von $d\xi$ bzw. $d\eta$. Über die Bedeutung dieser Ausdrücke sei folgendes bemerkt. In einem rechtwinkligen Koordinatensystem sei das Mischungsverhältnis x der beiden Komponenten des binären Systems als Abszisse und als Ordinate der zugehörige Wert λ aufgetragen, der wie bereits erwähnt, der Löslichkeit proportional ist. Die so entstehende λ-Kurve ist naturgemäss nur für die homogenen Gemische experimentell ermittelbar, besteht somit aus zwei Kurvenstücken, die durch eine Lücke voneinander getrennt sind, für welche jedoch der qualitative Kurvenverlauf etwa anzugeben ist (vgl. Fig. 1; die Kurventeile für das nicht realisierbare Gebiet sind punktiert). Nun bedeutet $\frac{\partial \lambda}{\partial x}$ die Tangente des Neigungswinkels der λ-Kurve und der Wert $\frac{\lambda_\eta - \lambda_\xi}{\eta - \xi}$ ist gleich der Tangente des Neigungswinkels der zwischen den Punkten $x = \xi$ und $x = \eta$ der λ-Kurve gezogenen Sehne (die Sehnen sind in Fig. 1 gestrichelt eingezeichnet). Falls die λ-Kurve in dem nicht realisierbaren Gebiet konvex ist (vgl. Fig. 1, Kurve a), die Kurve also unterhalb der Sehne verläuft, ist der Wert der Differenz innerhalb der Klammer von (41) negativ für $\eta > \xi$ und positiv für $\eta < \xi$, wie man aus der geometrischen Deutung erkennt. In diesem Falle wird also durch den Zusatz der Unterschied in der Zusammensetzung der beiden Phasen für

die Komponenten des binären Systems vergrössert. Dasselbe gilt bei Betrachtung der Formel (42), nur hat der Klammerausdruck gerade das umgekehrte Vorzeichen. Falls hingegen die λ-Kurve konkav ist (Kurve oberhalb der Sehne, vgl. Fig. 1, Kurve *b*), dann nähert sich durch den Zusatz die Zusammensetzung der beiden koexistierenden Phasen; bei genügend grossem Zusatz ist sodann zu erwarten, dass beide Phasen identisch werden. Auf die speziellen Voraussetzungen, unter denen ein konkaver Verlauf der λ-Kurve wahrscheinlich ist, wurde bereits oben auf S. 278 hingewiesen[1]. Es kann schliesslich vorkommen, dass die λ-Kurve die Sehne mindestens einmal schneiden muss (Fig. 1, Kurve *c*) dann stimmt das Vorzeichen von $d\xi$ und $d\eta$ überein, und das bedeutet, dass sich zwar die Zusammensetzung der einen Phase derjenigen der anderen nähert, diejenige der letzteren aber von derjenigen der erstgenannten entfernt.

Nunmehr sei die Änderung der Mischungstemperatur eines binären Systems durch Zusatz einer dritten Komponente besprochen. Wir gehen also aus von einer Phase des binären Systems von der Zusammensetzung $x = \xi$, dass bei der betreffenden Temperatur, der sogenannten Mischungstemperatur in bezug auf die andere koexistierende Phase gesättigt ist, und fragen nach derjenigen Temperatur, bei der nach Zusatz der dritten Komponente in der Menge dc bei unverändertem Mischungsverhältnis der Komponenten des binären Systems ebenfalls Sättigung besteht. In den Gleichungen (38) und (39) ist somit $d\xi = 0$ zu setzen, während $d\eta$ und dT als Unbekannte durch dc auszudrücken sind. Die Änderung in der Zusammensetzung der zweiten Phase $d\eta$ ist dabei uninteressant und die Berechnung kann somit unterbleiben. Unter Benutzung von (40) für $x = \eta$ ergibt sich:

$$dT = \frac{dc}{\lambda_\xi} \cdot \frac{\left(\frac{\partial \lambda}{\partial x}\right)_\xi - \frac{\lambda_\eta - \lambda_\xi}{\eta - \xi}}{\frac{\eta}{\eta - \xi} \cdot \left[\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial T}\right)_\xi - \left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial T}\right)_\eta\right] + \frac{1-\eta}{\eta - \xi} \cdot \left[\left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial T}\right)_\xi - \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial T}\right)_\eta\right]} . \quad (43)$$

Die im Nenner dieser Formel auftretenden Differentialquotienten der Dampfdrucke nach der Temperatur sind noch durch calorische Grössen zu ersetzen. Wird die Verdampfungswärme der ersten Komponente aus einer Mischung von der Zusammensetzung x mit w_1, diejenigen der zweiten Komponente mit w_2 bezeichnet, so gelten die Beziehungen:

[1] Vgl. hierzu auch Ch. R. Bailey [Journ. Chem. Soc. London **123**, 2579 (1923)] sowie die kürzlich erschienene Arbeit von J. Traube, J. Schöning und L. J. Weber [Ber. **60**, 1898 (1927)], wo sich interessante experimentelle Daten für diesen Fall finden.

$$\frac{\partial \ln p_1}{\partial T} = \frac{w_1}{RT^2}, \tag{44a}$$

$$\frac{\partial \ln p_2}{\partial T} = \frac{w_2}{RT^2}. \tag{44b}$$

Die Mischungswärme $-Q$ [vgl. Formel (25)] muss nun gleich derjenigen Wärmetönung sein, die beim Kondensieren eines Dampfgemisches in dem entsprechenden Mischungsverhältnis auftritt, abzüglich der zum Verdampfen der Komponenten verbrauchten Wärmemengen, die mit W_1 und W_2 für je ein Mol bezeichnet seien; also muss unter gleichzeitiger Einführung von (44a) und (44b) gelten:

$$\left.\begin{aligned} -Q &= x\cdot(w_1 - W_1) + (1-x)\cdot(w_2 - W_2) \\ &= x\cdot\left(RT^2\cdot\frac{\partial \ln p_1}{\partial T} - W_1\right) + (1-x)\cdot\left(RT^2\cdot\frac{\partial \ln p_2}{\partial T} - W_2\right). \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

Weiterhin wird (45) nach x sowie (40) nach T differenziert und mit RT^2 multipliziert und voneinander subtrahiert:

$$-\frac{\partial Q}{\partial x} = RT^2\cdot\frac{\partial \ln p_1}{\partial T} - W_1 - RT^2\cdot\frac{\partial \ln p_2}{\partial T} + W_2. \tag{46}$$

Aus (45) und (46) erhält man sodann:

$$\frac{\partial \ln p_1}{\partial T} = \frac{1}{RT^2}\cdot\left[-Q-(1-x)\cdot\frac{\partial Q}{\partial x} + W_1\right], \tag{47a}$$

$$\frac{\partial \ln p_2}{\partial T} = \frac{1}{RT^2}\cdot\left[-Q+x\cdot\frac{\partial Q}{\partial x} + W_2\right]. \tag{47b}$$

Die Ausdrücke (47a) und (47b) werden nun für $x = \xi$ und $x = \eta$ in (43) eingeführt und man erhält:

$$dT = -\frac{dc}{\lambda_\xi}\cdot\frac{\left(\frac{\partial\lambda}{\partial x}\right)_\xi - \frac{\lambda_\eta - \lambda_\xi}{\eta - \xi}}{\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_\xi - \frac{Q_\eta - Q_\xi}{\eta - \xi}}\cdot RT^2. \tag{48}$$

Werden λ_η und Q_η in Form von Taylorschen Reihen mit dem Argument $(\eta - \xi)$ entwickelt, so gelangt man durch Grenzübergang für $(\eta - \xi) \to 0$ zu einer Formel für die Erhöhung der Mischungstemperatur bei der kritischen Zusammensetzung des binären Systems, wie sie im wesentlichen bereits früher als Gleichung (30) erhalten wurde.

Formel (48) erlaubt im besonderen die von J. Timmermans[1]) untersuchte Änderung der Mischungstemperatur im System Wasser—Phenol durch Zusatz von Naphthalin zu diskutieren. Vor allem soll

[1]) Loc. cit.

die unverhältnismässig grössere Wirkung eines Naphthalinzusatzes bei wasserreichen als bei phenolreichen Mischungen erklärt werden. Der Einfachheit halber beschränken wir uns dabei auf den Fall einer verhältnismässig grossen Mischungslücke (niedrige Temperatur), also entweder $\xi \ll 1$ und $\eta \sim 1$ oder $\xi \sim 1$ und $\eta \ll 1$. Dann kann zunächst im Nenner von (48) $\frac{Q_\eta - Q_\xi}{\eta - \xi}$ neben $\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_\xi$ vernachlässigt werden, da $Q = 0$ für $x = 0$ oder $x = 1$ und folglich

$$Q_\xi \sim \xi \cdot \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_\xi \quad \text{und} \quad Q_\eta \sim -(1-\eta) \cdot \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_\eta, \quad \text{falls } \eta > \xi,$$

$$\text{bzw.} \quad Q_\xi \sim -(1-\xi) \cdot \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_\xi \quad \text{und} \quad Q_\eta \sim \eta \cdot \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_\eta, \quad \text{falls } \xi > \eta.$$

Da die gegenseitige Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt, ist die Mischungswärme negativ, also Q positiv und $\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_\xi$ positiv für $\xi \ll 1$, bzw. negativ für $\xi \sim 1$. Weiterhin ist bekannt, dass Naphthalin in Phenol gut löslich ist. Phenol soll als erste, Wasser als zweite Komponente bezeichnet werden. Auf der wasserreichen Seite ($\xi \ll 1$) ist jedenfalls $\lambda_\eta \gg \lambda_\xi$ und daher auch $\left(\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial x}\right)$ neben $\frac{1}{\lambda_\xi} \cdot \frac{\lambda_\eta - \lambda_\xi}{\eta - \xi}$ zu vernachlässigen, da für letzteren Ausdruck näherungsweise $\frac{\lambda_\eta}{\lambda_\xi}$ gesetzt werden kann und dieser gross gegen 1 ist, während $\left(\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial x}\right)$ höchstens von der Grössenordnung 1 ist, sofern nicht eine typische Verbindungsbildung zwischen Naphthalin und Phenol in wässeriger Lösung eingenommen wird. Somit kann gesetzt werden:

$$\left[dT \sim dc \cdot \frac{\frac{\lambda_\eta}{\lambda_\xi}}{\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_\xi} \cdot RT^2 \right]_{\xi \ll 1}. \tag{48'}$$

Hingegen gilt für phenolreiche Gemische $[(1-\xi) \ll 1]$ umgekehrt $\lambda_\xi \gg \lambda_\eta$, so dass zu schreiben ist:

$$\left[dT = dc \cdot \frac{\left(\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial x}\right)_\xi - 1}{-\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_\xi} \cdot RT^2 \right]_{\xi \sim 1}. \tag{48''}$$

Für die relative Zunahme der Löslichkeit von Naphthalin in phenolreichen Gemischen bei Wasserentzug ist ebenfalls ein Wert höchstens

von der Grössenordnung 1 anzunehmen. Damit ist aber gezeigt, dass in wasserreichen Gemischen die Erhöhung der Mischungstemperatur für gleiches dc in den wasserreichen Gemischen [$\xi \ll 1$; Formel (48')] wesentlich grösser als in phenolreichen Gemischen [$\xi \sim 1$; Formel (48'')] sein muss, weil der Zähler in Formel (48') gross gegen 1, hingegen der Zähler in (48'') dem Absolutwert nach höchstens von der Grössenordnung 1 ist und die übrigen Glieder von ungefähr der gleichen Grössenordnung anzunehmen sind.

Es sei noch bemerkt, dass der Nenner von Formel (48) analog gebaut ist wie der Zähler von (41). Eine nähere Diskussion über das Vorzeichen erübrigt sich somit. Das Vorzeichen der Änderung der Mischungstemperatur kann übrigens bequemer aus der Änderung des Mischungsverhältnisses durch Zusatz bei konstanter Temperatur nach (41) und der empirisch bekannten Änderung des Mischungsverhältnisses mit der Temperatur ohne Zusatz abgeleitet werden.

5. Molekulartheoretische Betrachtungen über die Löslichkeitsfunktion.

Über die der Löslichkeit proportionale Grösse λ als Funktion der Zusammensetzung x kann die Thermodynamik allein keine weitere Aussage machen. Gleichwohl sind auch hier gewisse Regelmässigkeiten vorhanden, insbesondere hinsichtlich des Vorzeichens von $\frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}$, wie bereits oben (S. 277) erwähnt wurde. Es soll im folgenden diskutiert werden, inwiefern hierfür ein Verständnis durch molekulartheoretische Betrachtungen erzielt werden kann. Dabei spielen zweifellos eine grosse Reihe von Faktoren mit, die im einzelnen zu berücksichtigen jedoch zur Zeit unmöglich ist. Die gewählte Modellvorstellung ist daher zunächst sehr roh, was aber auch den Vorteil mit sich bringen dürfte, dass der wesentliche Punkt desto klarer zu erkennen ist.

Es sei angenommen, der zu lösende Stoff habe in der Lösung jeweils insgesamt n Molekeln der beiden Komponenten in untereinander gleichwertiger Lage zu unmittelbaren Nachbarn. Da diese Zahl n unabhängig von der Zusammensetzung x sein soll, muss also ungefähr gleiche Grösse der Molekeln beider Komponenten angenommen werden. Weiterhin soll die potentielle Energie E der gelösten Molekeln eine lineare Funktion die Zahl der benachbarten Molekeln der ersten bzw. zweiten Komponente sein. Der Einfluss der nicht unmittelbar benachbarten Molekeln soll vernachlässigt werden können. Wenn also i Molekeln

ler ersten Komponente und $n-i$ der zweiten Komponente benachbart ind, soll die potentielle Energie E_i (bezogen auf 1 Mol) betragen:

$$E_i = \frac{i}{n} \cdot E_1 + \frac{n-i}{n} \cdot E_2. \tag{49}$$

Hierin sind E_1 bzw. E_2 die potentiellen Energien, wenn lediglich Iolekeln der ersten bzw. zweiten Komponente die gelöste Molekel ımgeben. Für den Zusammenhang zwischen Partialdruck p_3 der dritten Komponente und der Konzentration c_i derjenigen gelösten Molekeln, lie i Molekeln der ersten und $n-i$ der zweiten Komponente zu unnittelbaren Nachbarn haben, besteht sodann folgender Zusammenhang:

$$c_i = p_3 \cdot C \cdot w_i \cdot e^{-\frac{E_i}{RT}}. \tag{50}$$

Hierin ist C ein Proportionalitätsfaktor (etwa entsprechend der lgebraischen Summe der konventionellen chemischen Konstanten), der ınabhängig von i angenommen werden soll. w_i ist die Wahrscheinichkeit dafür, dass bei Abwesenheit der spezifischen Lösungskräfte, lie in der verschiedenen Grösse von E_1 und E_2 ihren Ausdruck finden, Molekeln der ersten und $n-i$ Molekeln der zweiten Komponente ınmittelbare Nachbarn der gelösten Molekeln sind, wobei die Summe er Wahrscheinlichkeiten aller möglichen Fälle gleich 1 sein soll. Inter der Annahme einer regellosen Verteilung[1]) ist aber die Wahrcheinlichkeit w_i gleich derjenigen, dass unter n beliebig herausgegriffene lolekeln i von der ersten und n_i Molekeln von der zweiten Komponente ind, wenn das Verhältnis der insgesamt vorhandenen Molekeln der rsten und zweiten Komponente wie x zu $1-x$ ist. Die Wahrscheinchkeit, dass i Molekeln von der ersten Komponente und $n-i$ von der weiten bei n herausgegriffenen Molekeln sind, ist bei vorgeschriebener eihenfolge gleich dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten, also leich $x^i \cdot (1-x)^{n-i}$. Die Reihenfolge ist jedoch gleichgültig und der tzte Ausdruck ist daher noch mit der Zahl der Permutationen zu ultiplizieren, um die gesuchte Grösse w_i zu erhalten.

$$w_i = \binom{n}{i} \cdot x^i \cdot (1-x)^{n-i}. \tag{51}$$

[1]) Diese Annahme trifft oft nicht zu. Insbesondere sind in Systemen mit einer ischungslücke Komplexe von mittlerer Zusammensetzung ($i \sim n-i$) relativ viel seltener s solche der einen oder anderen Komponente ($i = 0$ bzw. $i = n$), wie z. B. aus der ischungswärme und aus den Dampfdruckkurven derartiger Systeme hervorgeht. Der rtialdruck einer Komponente ist in derartigen Systemen vielfach innerhalb eines weiten reiches des Mischungsverhältnisses nahezu gleich demjenigen der reinen Komponente; l. z. B. C. Drucker und H. Weissbach, loc. cit. Hierdurch wird die λ-Kurve weniger nvex als oben berechnet wird.

Für die Gesamtkonzentration c der gelösten Molekeln bei gegebenem Partialdruck p_3 folgt sodann unter Verwendung von (49), (50) und (51):

$$c = \sum_0^n c_i = p_3 \cdot C \cdot \sum_0^n \left[\binom{n}{i} \cdot x^i \cdot (1-x)^{n-i} \cdot e^{-\frac{i}{n} \cdot \frac{E_1}{RT} - \frac{n-i}{n} \cdot \frac{E_2}{RT}}\right]. \quad (52)$$

Für diesen Summenausdruck kann man aber nach dem binomischen Lehrsatz auch schreiben:

$$c = p_3 \cdot C \cdot \left[x \cdot e^{-\frac{1}{n} \cdot \frac{E_1}{RT}} + (1-x) \cdot e^{-\frac{1}{n} \cdot \frac{E_2}{RT}}\right]^n. \quad (53)$$

Nun gilt aber auf Grund der Definitionsgleichung (5): $\frac{c}{p_3} = \lambda$. Folglich ist nach (50) für die reine erste Komponente, wo nur Molekeln gelöst sind, die von n Molekeln der ersten Komponente umgeben sind:

$$\lambda_{x=1} = \lambda_1 = C \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}}, \quad (54)$$

und entsprechend für die reine zweite Komponente

$$\lambda_{x=0} = \lambda_2 = C \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}}. \quad (55)$$

Durch Einsetzen erfolgt weiterhin:

$$\lambda = \left[x \cdot \lambda_1^{\frac{1}{n}} + (1-x) \cdot \lambda_2^{\frac{1}{n}}\right]^n, \quad (56)$$

d. h. aber, dass in dem besonderen Falle $n = 1$, wenn also das Kraftfeld des Lösungsmittelgemisches im wesentlichen durch **eine** Molekel in der Umgebung der gelösten Molekel bestimmt ist, die der Löslichkeit proportionale Grösse λ eine lineare Funktion der Zusammensetzung x ist

$$\lambda = x \cdot \lambda_1 + (1-x) \cdot \lambda_2. \quad (57)$$

Im allgemeinen wird jedoch n grösser als 1 sein. Dann gilt also die Gleichung (56). Das Ergebnis kann man auch so ausdrücken, dass die $n$te Wurzel von λ eine lineare Funktion von x ist.

$$\lambda^{\frac{1}{n}} = x \cdot \lambda_1^{\frac{1}{n}} + (1-x) \cdot \lambda_2^{\frac{1}{n}}. \quad (58)$$

Für sehr grosse Werte von n gelangt man im Grenzfall $n \to \infty$ zu folgender Formel:

$$\lim_{n \to \infty} \ln \lambda = \lim_{\frac{1}{n} \to 0} \frac{\ln\left[x \cdot \lambda_1^{\frac{1}{n}} + (1-x) \cdot \lambda_2^{\frac{1}{n}}\right]}{\frac{1}{n}} = x \cdot \ln \lambda_1 + (1-x) \cdot \ln \lambda_2. \quad (59)$$

Das heisst im Grenzfall ist der Logarithmus von λ eine lineare Funktion des Mischungsverhältnisses x.

Wenn $\lambda_1 \sim \lambda_2$, unterscheiden sich die Formeln (56) bis (59) praktisch nur wenig voneinander. Dagegen sind die Unterschiede sehr erheblich, wenn die λ-Werte für die reinen Komponenten von verschiedener Grössenordnung sind.

Die tatsächlich vorhandenen Komplikationen sind viel zu gross, als dass ein direkter Vergleich der auf Grund so roher Vorstellungen abgeleiteten Formeln mit experimentellen Daten in Frage kommt. Im Falle einer Übereinstimmung wäre auch erst zu zeigen, inwieweit hier unbeachtete Einflüsse sich kompensiert haben. Immerhin dürften vielleicht die Formeln als Ausgangspunkt zur Aufstellung von empirischen Interpolationsformeln in Betracht zu ziehen sein; dies gilt insbesondere für Formel (59).

Durch Differentation von (56) folgt weiterhin:

$$\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2} = n \cdot (n-1) \cdot \left[\frac{\lambda_1^{\frac{1}{n}} - \lambda_2^{\frac{1}{n}}}{x \cdot \lambda_1^{\frac{1}{n}} + (1-x) \cdot \lambda_2^{\frac{1}{n}}} \right]^2 = n \cdot (n-1) \cdot \left[\frac{\lambda_1^{\frac{1}{n}} - \lambda_2^{\frac{1}{n}}}{\lambda^{\frac{1}{n}}} \right]^2. \quad (60)$$

Man sieht ohne weiteres, dass $\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}$ für $n > 1$ positiv ist und um so grösser, je grösser die Differenz $\lambda_1^{\frac{1}{n}} - \lambda_2^{\frac{1}{n}}$, d. h. je verschiedener die Löslichkeiten in den reinen Komponenten des binären Systems sind. Demgemäss werden hier unberücksichtigt gelassene Einflüsse, die im Sinne eines negativen Wertes von $\frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}$ wirken, im wesentlichen auf das Vorzeichen nur dann bestimmend einwirken, wenn die Löslichkeiten in den reinen Komponenten nicht allzu verschieden sind, während im umgekehrten Falle im allgemeinen nur ein positiver Wert zu erwarten ist (also konvexer Verlauf der Löslichkeitskurve). Unter Hinweis auf die Ausführungen auf S. 277 ist damit ein gewisser (kein strenger!) Zusammenhang der thermodynamischen Formel (12) mit den qualitativen experimentellen Befunden hergestellt, wie sie J. Timmermanns formuliert hat.

Zusammenfassung.

Der Einfluss eines Zusatzstoffes auf ein binäres System mit zwei flüssigen Phasen (Änderung der gegenseitigen Löslichkeit, der Mischungstemperatur bzw. kritische Mischungstemperatur) wird nach den Gesetzen der Thermodynamik untersucht (Abschnitt 1 bis 4). Als einzige spezielle Annahme wird eingeführt, dass bei geringem Zusatz der Partialdruck

des zugesetzten Stoffes seiner Konzentration (oder auch einer bestimmten Potenz hiervon) proportional ist, wenn das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten des binären Systems konstant ist. Jeder Zusatzstoff wirkt spezifisch, und zwar ist die spezifische Wirkung durch die Art der Abhängigkeit der Löslichkeit des Zusatzstoffes von der Zusammensetzung des binären Gemisches bestimmt. Insbesondere ergibt sich, dass die Mischbarkeit erniedrigt wird, wenn die Löslichkeit des Zusatzstoffes kleiner ist als einem additiven Verhalten entspricht (konvexer Verlauf der Löslichkeitskurve). Umgekehrt wird die Mischbarkeit durch den Zusatz vermehrt, wenn die Löslichkeit grösser ist, als einem additiven Verhalten entspricht (konkaver Verlauf der Löslichkeitskurve).

Mangels geeigneter experimenteller Daten sind die Formeln nur qualitativ anwendbar. Nur mit dieser Einschränkung kann von Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung gesprochen werden.

Als Ergänzung zu den rein thermodynamischen Ergebnissen werden molekulartheoretische Überlegungen über die Löslichkeit eines Stoffes in binären Gemischen und über den funktionalen Zusammenhang mit dem Mischungsverhältnis mitgeteilt (Abschnitt 5). Es wird insbesondere eine Erklärung dafür gegeben, dass die Löslichkeit in einem binären Gemisch sehr häufig kleiner ist, als sich aus den Löslichkeiten in den reinen Komponenten des binären Gemisches additiv berechnet. Als wesentlichste Ursache für diese Erscheinung wird angegeben, dass das Kraftfeld eines Lösungsmittelgemisches in der Umgebung einer gelösten Molekel im allgemeinen von mehr als einer Molekel der lösenden Stoffe herrührt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die mir während der Ausführung dieser Arbeit gewährte Unterstützung.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über die Erzeugung der Anisotropie von Oberflächen.

Von

H. Zocher und K. Coper.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 12. 27.)

Wie wir heute wissen, sind sämtliche Körper dispers, d. h. aus iskreten, kleinsten Teilchen aufgebaut. Diese Mikrobausteine können Ioleküle oder Einheiten von kolloiden Dimensionen sein (0·5 μ bis $\mu\mu$). Dementsprechend ist die Erzeugung von Anisotropie, wie man ie an isotropen Systemen mechanisch (z. B. Druck oder Zug), elekrisch (beim Kerreffekt) oder magnetisch bewirken kann, stets zurückuführen auf eine Beeinflussung solcher kleinsten Teile. Diese Beeinussung kann dreierlei Art sein: Erstens können die Teilchen an sich nisotrop sein und parallel geordnet werden; zweitens kann eine Ansotropie zuvor isotroper Teilchen bei dem betreffenden Vorgang erzeugt verden; drittens können die isotropen Teilchen isotrop bleiben und ur eine anisotrope Anordnung (verschiedene Abstände in verschieenen Richtungen) erhalten. Mag es nun in den gewöhnlichen Fällen er mechanisch erzeugten akzidentellen Doppelbrechung schwierig sein, u entscheiden, welcher der drei Fälle vorliegt bzw. wie sich die Geamtwirkung auf die drei Anteile verteilt, so kann in anderen Fällen ein Zweifel darüber sein, dass in erster Linie nur der erste in Beracht kommt. Zuweilen nämlich erreicht die optische Anisotropie so ohe Beträge, wie sie nur bei Kristallen vorkommen, wobei der ansotrope Zustand durchaus stabil ist. Dies kann bei den anderen beiden Möglichkeiten nicht erwartet werden. Den ersten Fall dieser Art fand Brewster[1]). Er entdeckte, dass Kristalle von chrysaminsaurem Kalium, ie mit einer Messerklinge auf Glas gestrichen wurden, eine starke opische Anisotropie in bezug auf die Streichrichtung zeigen. Haidinger[2]) estätigte diese Versuche und dehnte sie auf eine Anzahl weiterer

[1]) Pogg. Ann. **69**, 552 (1846).
[2]) Pogg. Ann. **76**, 99 (1849).

Substanzen aus. Eingehender wurde diese Erscheinung erst von M. v. Seherr-Thoss[1]) untersucht.

Haidinger erklärte das Zustandekommen des Dichroismus dadurch, dass sich die Kristallamellen des Salzes beim Polieren in paralleler Lage anordnen. v. Seherr-Thoss konnte sich dieser Annahme nicht anschliessen, da, wie er vermutete, bei weichen Kristallen durch das Polieren die Kristallstruktur zerstört wird oder bei härteren Kristallen durch den angewendeten viel stärkeren Druck nur eine regellose Verteilung der Kristallachsen erfolgen könne. v. Seherr-Thoss nimmt vielmehr an, dass sowohl bei seinen als auch bei den Haidingerschen Versuchen nicht die Kristallamellen, sondern diesen beigemengte amorphe Teilchen den Dichroismus erzeugen.

Auch in neuerer Zeit wurde dieser Effekt wieder untersucht[2]). Es konnte gezeigt werden, dass eine Ordnung nadelförmiger Kristalle mit ihrer Längsachse parallel zur Deformations-(Reib)-richtung, wie sie bei Kolloiden mit nichtkugeligen Teilchen vielfach zu beobachten ist, nicht als Erklärung in Frage kommt. Vielmehr treten entweder Translationserscheinungen auf, wie sie bei Kristallen (insbesondere Metallen) bekannt sind, oder es hängt bei amorphen Körpern die Reibung wesentlich von der gegenseitigen Lage der Moleküle ab. Im ersten Falle werden die durch Gleitung gegeneinander verschobenen Teile der Kristalle, im letzteren die Moleküle parallel geordnet.

Wenn nun bei organischen Farbstoffen, die doch immerhin leicht deformierbar sind, eine solche Orientierung verständlich ist, so ist es wohl überraschend, dass auch[2]) ein so harter Stoff wie Glas durch Reiben ähnlich anisotrop gemacht werden kann. Da durch dieses Polieren natürlich nur eine dünne Schicht der Oberfläche beeinflusst wird, so muss man sich zum Nachweis der Anisotropie eines Indikators bedienen, wozu sich Methylenblau als der beste erwiesen hat. Bringt man nämlich auf eine durch Reiben in einer Richtung anisotrop gemachte Glasplatte etwas alkoholische Methylenblaulösung und lässt den Alkohol rasch verdunsten, so zeigt die auf diese Weise entstandene dünne Farbstoffschicht eine starke Anisotropie, und zwar derart, dass das zur Polierrichtung senkrecht schwingende Licht[3]) stärker absorbiert wird als das parallel dazu schwingende.

---

[1]) Wied. Ann. **6**, 270 (1879).

[2]) H. Zocher, Naturwiss. **13**, 1015 (1925), — u. F. Jacobi, Kolloidchem. Beih. **24**, 365 (1927).

[3]) Unter Schwingungsrichtung ist die Richtung des elektrischen Vektors zu verstehen.

In Anbetracht der Tatsache, dass hier wohl eine unerwartete Eigenschaft solch harter Stoffe wie Glas vorliegt, schien es wünschenswert, die Erscheinung etwas eingehender zu untersuchen. In erster Linie sollte der Nachweis geführt werden, dass es sich tatsächlich um eine Eigenschaft reiner Oberflächen handelt; zweitens war zu untersuchen, ob die Erscheinung nur auf Glas beschränkt ist, und ob auch andere Substanzen als Methylenblau zum Nachweis geeignet sind. Schliesslich war noch zu versuchen, ob diese Oberflächenanisotropie nicht auch auf anderem Wege als durch Reiben zu erzeugen ist.

Die Herstellung der Farbstoffspiegel ist je nach der Art des Farbstoffes verschieden. Methylenblauspiegel, die meist zum Nachweis der Oberflächenanisotropie benutzt wurden, wurden auf folgende Art hergestellt: Einige Tropfen einer höchstens 1%igen alkoholischen Lösung von Methylenblau wurden auf einem Objektträger durch Hin- und Herschwenken einigermassen gleichmässig verteilt, worauf der Alkohol abgebrannt wurde. Bei langsamem Eintrocknen sowohl aus alkoholischer als auch aus wässeriger Lösung erhält man zu grosse Kristalle, die nicht durch die Oberflächenanisotropie gerichtet werden.

Als Versuchsobjekte zur Untersuchung der Oberflächenanisotropie an Glas dienten zunächst mikroskopische Objektträger, die zur Herstellung der anisotropen Oberfläche mit Filtrierpapier oder Watte gerieben wurden.

Zur Beobachtung der recht starken Anisotropie auf Glasplatten konnten die einfachsten Hilfsmittel angewendet werden. Meist genügte schon die Polarisation des von einer ebenen Fläche reflektierten Tageslichtes, um den äusserst starken Dichroismus erkennen zu lassen. Poliert man z. B. einen Objektträger zur einen Hälfte in der Richtung der Längskante und zur anderen senkrecht dazu, schlägt darauf Methylenblau nieder und hält ihn dann gegen eine unter dem Polarisationswinkel reflektierende, nichtmetallische Fläche, so wird die eine Hälfte in der Durchsicht intensiv blauviolett erscheinen, d. h. das von der Fläche reflektierte Licht wird dort durch die Farbstoffschicht stark absorbiert, während von der anderen Hälfte nur wenig Licht absorbiert wird, der Objektträger also nahezu farblos erscheint. Bei Drehung des Trägers um 90° entsteht die umgekehrte Erscheinung. Ebenso leicht lässt sich die Polarisation des reflektierten Lichtes erkennen, weil nicht nur (wie bei isotropen Farbstoffen) bezüglich der Wellenlänge, sondern hier auch bezüglich der Schwingungsrichtung gilt: In erster Linie wird das stark absorbierte Licht stark reflektiert. Betrachtet man nämlich einen wie oben hergestellten Methylenblau-

spiegel mit senkrecht aufeinander stehenden Polierrichtungen durch ein Nicolsches Prisma, so sieht man nur die Hälfte metallisch glänzen, bei der die stark absorbierte Richtung parallel zum Hauptschnitt des Kalkspats schwingt. Statt des Dichroismus kann man auch die Doppelbrechung der Indikatorschicht nachweisen. Zu den meisten Untersuchungen diente ein Leitzsches Polarisationsmikroskop, das auch, mit Vertikalilluminator versehen, zur Beobachtung der Oberflächenanisotropie bei undurchsichtigen Körpern benutzt wurde.

Es konnte nun gezeigt werden, dass die Anisotropie nicht etwa durch eine an der Oberfläche adsorbierte Fett- oder Staubschicht hervorgerufen wird, für die eine mechanische Erzeugung der Anisotropie leichter verständlich wäre. Es wurden nämlich stark polierte Objektträger mehrere Tage lang in konzentrierter Kaliumbichromat-Schwefelsäure gekocht, ohne dass eine Änderung der anisotropen Oberfläche zu bemerken war. Quarzglas konnte mit demselben Erfolge sogar schwach geglüht werden. Es gelang erst, die Anisotropie zum Verschwinden zu bringen, wenn man die oberste Glasschicht selbst entfernte. Dies erreicht man in kurzer Zeit durch Behandeln mit kalter, verdünnter Flussäure (etwa $^1/_2$- bis $1^0/_0$ig). Beim Behandeln mit Alkali ist längeres Erwärmen nötig.

Durch die Entfernung der Oberflächenschicht konnte man auch ungefähr bestimmen, bis zu welcher Tiefe das Polieren eine Anisotropie hervorrufen kann. Dazu wurde folgender Weg eingeschlagen: Ein genau ausgemessenes Deckgläschen wurde vor und nach dem Abätzen auf der Mikrowage gewogen. Schon bei einer Einwirkungsdauer der $1^0/_0$igen Flussäure von etwa 1 Sekunde ist eine Anisotropie durch Methylenblauspiegel nicht mehr nachzuweisen. Aus der Gewichtsabnahme, Oberfläche und spez. Gewicht des Glases kann man dann leicht die Dicke der abgeätzten Schicht berechnen. Die geringste Dicke für die abgeätzte Schicht, die in vielen Versuchen bei völligem Verschwinden der Oberflächenanisotropie gefunden wurde, betrug 0·3 μ. Eine genaue Bestimmung der Tiefe, bis auf die sich die mechanische Einwirkung erstreckt, ist auf diesem Wege nicht möglich, da die Gesamtgewichtsabnahme sich bei schwächerer Abätzung innerhalb der Fehlergrenzen bewegt. Jedenfalls wurde kein Fall gefunden, in dem die Anisotropie erhalten geblieben wäre und eine merkliche Gewichtsabnahme stattgefunden hätte. Die mechanisch beeinflussbare Schicht dürfte demnach dünner als 0·3 μ sein.

Es gelang, durch starkes Polieren nicht nur auf Glas, sondern auf den Oberflächen fast aller festen Körper Anisotropie zu erzeugen. So

z. B. auf vielen Kristallen, wie Pyrit, Quarz, Steinsalz und anderen, wobei ein Unterschied zwischen verschiedenen Kristallflächen nicht zu finden war. Auch auf Metallen — Gold, Silber, Eisen, Blei — gelang es, eine starke Anisotropie herzustellen. Bei Kupfer und Messing war eine Oberflächenanisotropie schlecht zu beobachten, da es auf keine Weise gelang, auf diesen Metallen homogene Methylenblauschichten zu erzeugen. Auf Blei und anderen leicht rekristallisierbaren Substanzen verschwindet die Anisotropie nach kurzer Zeit, besonders schnell nach leichter Erwärmung. Bei vielen Substanzen, hauptsächlich bei organischen — Zellstoff, Zelluloid und ähnlichen — gelang es nicht, die Oberflächenanisotropie zu beobachten, da diese Stoffe durch das Methylenblau sehr schnell direkt angefärbt wurden.

An Farbstoffen, die sich nach der Polierrichtung orientieren, wurden ausser Methylenblau nur noch sehr wenige gefunden: Methylengrün, Cyanin, Gallocyanin, Setocyanin, Cölestinblau, Neumethylenblau und Echtblau. Aber alle diese Farbstoffe — bis auf das Gallocyanin — zeigen im Verhältnis zum Methylenblau nur einen sehr schwachen Effekt. Methylenblau, Methylengrün, Neumethylenblau, Cölestinblau und Gallocyanin gehören zu den Oxazin- bzw. Thiazinfarbstoffen; es ist merkwürdig, dass die zwei anderen von den sieben käuflich erhältlichen dieser Klasse — Gallaminblau und Neublau — keinen Effekt zeigen. Es wurden ausserdem eine grosse Anzahl Farbstoffe aus den verschiedensten Gruppen untersucht, aber kein Effekt gefunden. Nur Neutralrot ist noch zum Nachweis der Oberflächenanisotropie zu verwenden. Stellt man den Spiegel nach der oben beschriebenen Methode durch Abbrennen der alkoholischen Lösung her, so ist zunächst noch keine Anisotropie festzustellen. Der starke Dichroismus Weiss-Rot erscheint erst, wenn auf der Schicht Wasser niedergeschlagen und rasch wieder verdampft wird. Dies ist am einfachsten durch Hindurchziehen der Schicht durch eine Flamme zu erreichen.

Gut nach der Polierrichtung orientieren sich auch die anisotropen Schmelzen des *p*-Azoxyanisols und *p*-Azoxyphenetols. Im Anfang des Schmelzens erhält man eine trübe, stark doppelbrechende Flüssigkeit, die nach der Polierrichtung orientiert ist. Bei weiterem Erhitzen entsteht eine klare, homogene, optisch isotrope Flüssigkeit. Beim Abkühlen erhält man die anisotrope Flüssigkeit zurück, die wieder nach der Polierrichtung orientiert ist. Dies kann beliebig oft wiederholt werden. Bei weiterem Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit und bildet grobe Kristalle, welche nach allen Richtungen völlig regellos wachsen. Werden die Kristalle wiederum geschmolzen, so wird die anisotrop-

flüssige Phase nicht mehr nach der Polierrichtung orientiert, sondern in den Richtungen, die vorher die festen Kristalle einnahmen. Es wurde untersucht, ob die Kristalle vielleicht während ihres Wachstums durch den Druck auf ihre Unterlage die Glasoberfläche anisotrop machen könnten. Dazu wurden sie vorsichtig mit Benzol heruntergelöst. Mit Methylenblau zeigte sich aber keine Orientierung entsprechend der Lage der *p*-Azoxyanisolkristalle. Im Anschluss an den alten Frankenheimschen Versuch[1]) — gesetzmässige Verwachsung zwischen Glimmer und Jodkalium — wurden auf einer stark anisotrop gemachten Glasplatte Kristalle von Eis, Jodkalium, Chlorkalium, Chlornatrium, Bleijodid und Bleichlorid wachsen gelassen. Es zeigte sich aber keine Spur von Gleichrichtung. Wenn man sonst mitunter aus der Anordnung der Eisblumen an Fensterscheiben die Richtungen erkennt, in denen die Scheibe zuvor abgerieben wurde, so braucht dies noch keine Wirkung wie die hier untersuchte zu sein. Möglicherweise wurden dort bereits die Wassertropfen in Streifen von verschiedener Benetzbarkeit kondensiert.

Zur Prüfung, ob auch das Reibmaterial von Einfluss ist, wurden die Objektträger mit Filtrierpapier, Kork, Tuch — Wolle oder Baumwolle —, Holz und den verschiedensten anderen Materialien in einer Richtung stark gerieben. Die Verschiedenheiten des Poliermaterials übten aber keinen sichtlichen Einfluss auf Art und Stärke des Effektes aus. Auch Reiben mit einem Glasstab bringt die gleiche Wirkung zustande. Ferner wurde versucht, eine anisotrope Oberfläche dadurch herzustellen, dass man Funken einer starken elektrischen Entladung an der Glasfläche entlang gleiten liess. Dabei wurde aber die Glasoberfläche durch die Wärmewirkung vollkommen zerstört; man erhielt ein bei starker Vergrösserung netzartig aussehendes System von Sprüngen, von denen jeder eine deutliche Doppelbrechung zeigte. Das Verschwinden derselben beim Bedecken mit Benzol zeigt, dass es sich um eine Stäbchendoppelbrechung handelt.

Eine interessante Art der Erzeugung von Anisotropie ist folgende. Ritzt man eine etwas stärkere Glasplatte mit einem Diamanten und bricht sie dann durch, so verhält sich die Bruchfläche so, als ob sie senkrecht zur Ritzkante poliert ist. Poliert man jetzt leicht parallel der Ritzkante nur nach einer Seite, so verhält sich die Bruchfläche so, als ob sie **schräg** zur Ritzkante poliert worden wäre. Beifolgende Fig. 1 zeigt die gegenseitige Lage der verschiedenen Richtungen für

[1]) Pogg. Ann. **37**, 516 (1836).

den Fall, dass die Platte, wie gewöhnlich geschieht, durch nach der geritzten Seite konvexes Biegen zerbrochen wurde. *AA* ist die Kante an der geritzten Seite der Glasplatte, *BB* die an der anderen Seite beim Brechen entstandene Kante. Der Pfeil *CC'* gibt die Reibrichtung an, *DD* die im Methylenblauspiegel schwach absorbierte Schwingungsrichtung. Reibt man umgekehrt in der Richtung *C'C*, so gibt *DD* die stark absorbierte Schwingungsrichtung an. Lässt man den Bruch nicht wie oben in der Richtung von *A* nach *B*, sondern von *B* nach *A* erfolgen, so gibt *DD* beim Reiben in der Richtung *CC'* die stärker absorbierte Schwingungsrichtung an. Dies ist verständlich, denn die durch den Versuch bewiesene Polarität der Richtung *AB* (*AB* ungleich *BA*) kann kaum durch den Ritzvorgang, sondern wohl nur durch das Brechen erzeugt werden.

Es wurden auf diese Weise Abweichungen von der Polierrichtung bis zu 45° erhalten. Der Winkel ist in der Hauptsache von der Stärke des Polierens abhängig. Poliert man sehr stark, so verhält sich die Kante vollkommen so wie auch alle anderen Glasflächen, d. h. die stark absorbierte Schwingung steht senkrecht zur Polierrichtung. Diese Orientierung schräg zur Polierrichtung ist nur auf derartigen Bruchflächen gefunden worden. Nicht gelungen ist z. B. folgender Versuch, der in einem engen Zusammenhange mit dem eben beschriebenen steht. Poliert man eine Glasplatte erst in einer Richtung und darauf etwas schwächer in der dazu senkrechten, so könnte man eine Orientierung erwarten, die zwischen diesen beiden steht. Es überwog aber immer die Richtung, in der am stärksten poliert wurde. Hier muss auch die Erscheinung erwähnt werden, dass eine in einer Richtung orientierte Glasplatte sich durch starkes Polieren in jede andere Richtung umorientieren liess.

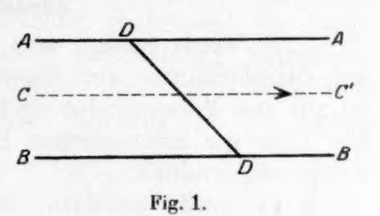


Fig. 1.

Eine äusserst interessante Methode zur Erzeugung von Anisotropie ist der Weigerteffekt[1]). Dieser besteht bekanntlich darin, dass einige lichtempfindliche Substanzen — Photochloridschichten und Farbstoffkollodiumhäutchen — unter dem Einfluss von linear polarisiertem Licht dichroitisch und doppelbrechend werden, und zwar meistens derart, dass das parallel zur Erregungsrichtung schwingende Licht schwächer absorbiert wird als das senkrecht dazu schwingende.

1) Ann. d. Physik (4) **63**, 681 (1920).

Es wurde nun die Frage aufgeworfen, ob nicht die Anisotropie, wie sie Weigert durch Bestrahlen von Chlorsilber (Valentaemulsion) mit linear polarisiertem Lichte erzeugte, imstande sei, eine Anisotropie der darunter liegenden Glasplatte hervorzurufen. Zu diesem Zwecke mussten allerdings die von Weigert beschriebenen Versuchsbedingungen vollkommen abgeändert werden, denn von vornherein kann man sagen, dass die in Gelatine eingebetteten, anisotropen Teilchen kaum die Glasplatte irgendwie beeinflussen könnten. In seiner ersten Veröffentlichung wies Weigert kurz darauf hin, dass auch in den Seebeckschen bindemittelfreien Schichten eine schwache Wirkung der polarisierten Strahlung zu erkennen war. Hier schlossen sich unsere Versuche an, die aber in bezug auf die Anisotropieerzeugung in der Glasoberfläche keinen Erfolg hatten. Des genaueren wird über diese Versuche in der folgenden Arbeit berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, dass die durch Reiben erzeugte Anisotropie von Glasoberflächen eine Eigenschaft der reinen Oberfläche ist. Sie ist nur zum Verschwinden zu bringen durch Abätzung der Oberfläche. Die Tiefe der mechanischen Einwirkung wurde dabei zu höchstens 0·0003 mm ermittelt.

2. Es wurde gefunden, dass die Oberflächen fast aller festen Körper — organischer oder anorganischer Natur — durch Reiben anisotrop gemacht werden können.

3. Diese Anisotropie lässt sich nicht nur an der Orientierung von Methylenblau, sondern auch einiger anderer Farbstoffe, sowie der anisotropen Schmelzen von *p*-Azoxyanisol und -phenetol nachweisen.

4. Ferner kann eine Anisotropie auch auf frischen Bruchflächen des Glases nachgewiesen werden, wobei sich die Richtung, in der der Bruch erfolgte, polar erwies. Mit Hilfe des Weigerteffektes konnte keine Beeinflussung der Glasoberfläche erreicht werden.

Über die durch den Weigerteffekt in Photochlorid erzeugte Anisotropie.

Von

H. Zocher und K. Coper.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 12. 27.)

Da sich gezeigt hatte, dass man auf dem in der vorangehenden Arbeit angedeuteten Wege zu bindemittelfreien Schichten von anisotropem Photochlorid gelangen kann, erschien es lohnend, die Anisotropie (Dichroismus und Doppelbrechung) zahlenmässig festzulegen. Dies war von Interesse, weil Weigert die den Dichroismus begleitende Doppelbrechung nur als eine sekundäre Wirkung am Bindemittel auffasste[1]). Ausserdem bot diese Untersuchung die Aussicht, die Eigenschaften des auf diesem Wege erhaltenen anisotropen Silbers mit denen des anisotropen Silbers in Solen und deren Trockenrückständen, sowie in Pflanzenfasern vergleichen und die etwaige Gültigkeit der aus der Dispersionstheorie abzuleitenden Beziehung zwischen Dichroismus und Doppelbrechung[2]) prüfen zu können. Gleichzeitig wurden auch einige andere lichtempfindliche Systeme untersucht.

Fig. 1. Belichtungs- und Untersuchungsanordnung.

Die Belichtung wurde auf folgender Apparatur vorgenommen (Fig. 1). Das Licht einer Bogenlampe wird durch die Linse L parallel gemacht und fällt auf den Spiegel R und von dort durch den Polarisatornicol P. T ist ein Drehtisch mit Teilkreis, auf den die zu belichtenden Präparate gelegt wurden. A ist der Analysatornicol, ebenfalls mit Teilkreis ver-

---

[1]) Ber. d. D. physik. Ges. **21**, 625 (1919).

[2]) Siehe Zocher und Jacoby, Kolloidchem. Beihefte **24**, 365 (1924).

sehen, W ein Wasserfilter zur Kühlung, bei T' befindet sich eine Haltevorrichtung für die Farbfilter. Diese Apparatur hat den Verzug, dass sie sowohl zur Belichtung als auch unter Benutzung des Analysators A zur Beobachtung des Effektes und ebenso zur Bestimmung der Vorzeichen von Dichroismus und Doppelbrechung dienen kann. Hierzu können an dem Halter H Halbschattenvorrichtungen angebracht werden. Von den Präparaten wurden etwa 2 cm² grosse Stücke verwendet, die man vorteilhaft — um störendes Nebenlicht zu vermeiden — in eine Maske aus schwarzen Papier hineinklebt, in die ein Loch von der Form des Lichtfleckes geschnitten ist.

Für den qualitativen Nachweis und die Vorzeichenbestimmung von Dichroismus und Doppelbrechung wurde die Veränderung beobachtet, die das vom Polarisator kommende Licht beim Durchgang durch die mit der optischen Achse[1]) unter 45° zu seiner Schwingungsrichtung stehende Schicht erleidet. Eine Drehung beweist das Vorhandensein eines Dichroismus, während eine Elliptizität eine Doppelbrechung bedeutet. Zum Nachweis der Drehung wurde eine Halbschattenvorrichtung benutzt, die aus einem Rechts- und einem Linksquarz, beide senkrecht zur optischen Achse geschliffen (ungefähr 0·03 mm dick), besteht. Durch Einfügen der zu untersuchenden Schicht wird Ungleichheit der Gesichtsfeldhälften nur dann erzeugt, wenn eine Drehung stattfindet.

Entgegen der Bezeichnungsart Weigerts sei der Dichroismus positiv genannt, bei dem das zur Belichtungsrichtung parallel schwingende Licht stärker absorbiert wird. Unter Belichtungsrichtung ist die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors des beleuchtenden Lichtes zu verstehen. Bei positivem Dichroismus findet dann eine Drehung der Polarisatorschwingung P von der Belichtungsschwingung (B) fort statt. (Der Winkel zwischen beiden wird grösser als 45°.)

Zum Nachweis der Elliptizität diente ein Halbschatten, der auf der einen Hälfte des Gesichtsfeldes eine der absoluten Grösse nach gleiche, aber dem Vorzeichen nach entgegengesetzte Doppelbrechung besass wie auf der anderen Hälfte. Er wurde hergestellt durch Aufkleben eines feinen Glimmerspaltblättchens auf einen Glasstreifen, der dann solange gepresst wurde, bis seine Doppelbrechung die des Glimmers bis zur gleichen Helligkeit zwischen gekreuzten Nicols kompensierte. Entsprechend dem Dichroismus wurde die Doppelbrechung positiv be-

[1]) Nach Weigerts Versuchen ist dies die Schwingungsrichtung des beleuchtenden Lichtes.

zeichnet, bei der der stärker gebrochene Strahl parallel zur Belichtungsrichtung schwingt.

Wie schon erwähnt, wurden die Versuche mit bindemittelfreien Photochloridschichten ausgeführt. Dabei wurde folgendes Verfahren eingeschlagen: Auf dünnen, mit Chromschwefelsäure sorgfältig gereinigten Glasplatten wurde nach einem der üblichen Verfahren[1]) Silber in Form von Silberspiegeln niedergeschlagen. Die gut ausgewaschenen und im Luftstrom getrockneten Spiegel wurden dann in einen Erlenmeyerkolben gehängt, in dem aus Kaliumpermanganat und Salzsäure Chlor entwickelt wurde. Am empfindlichsten wird die Schicht, wenn man die Chlorierung so lange vornimmt, bis sich in der Durchsicht eine schwärzlichgraue Farbe zeigt. Die so bereiteten Chlorsilberschichten sind sehr lichtempfindlich und zeigen schon nach einigen Sekunden Belichtung mit polarisiertem Lichte einen starken Effekt. Weigert stellte dieses als Photochlorid bezeichnete Gemenge von kolloidem Silber und Chlorsilber so her, dass er Silberchloridemulsionen in natürlichem (meist rotem) Lichte anlaufen liess. Die qualitative Untersuchung ergab, dass entgegen dem Befunde von Weigert auch in den bindemittelfreien Schichten ausser Dichroismus auch Doppelbrechung entsteht. Für die quantitative Untersuchung wurden die Präparate so lange belichtet, dass man nach den Kurven von Weigert annehmen kann, dass Dichroismus und Doppelbrechung ihre Sättigungswerte erreicht haben. Diese Tatsache war allerdings für unsere Versuche nicht von Bedeutung, da es nicht darauf ankam, wie bei Weigert die Stärke der Anisotropie in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer zu bestimmen, sondern den Verlauf von Dichroismus und Doppelbrechung in irgendeinem während der Messung konstanten Zustande im ganzen Spektrum festzustellen.

Neben Silber wurden noch verschiedene andere lichtempfindliche Systeme auf eine spezifische Wirkung der polarisierten Strahlung hin untersucht. So wurde das äusserst lichtempfindliche Kaliumbichromat-Gelatinegel mit intensivem polarisiertem Licht bestrahlt. Obwohl es schon nach einer Belichtungszeit von einigen Minuten eine starke Bräunung zeigte, war auch nach mehrstündiger Einwirkung des Lichts keine Spur einer Anisotropie zu beobachten. Auch in lichtempfindlichem Asphalt, wie er in der Reproduktionstechnik benutzt wird, konnte durch Belichten mit linearem Licht keine Anisotropie erzeugt werden.

[1]) Z. B. Angerer, Techn. Kunstgriffe bei physik. Untersuchungen, S. 19, Braunschweig 1924.

Viele Versuche wurden mit Goldchlorid angestellt, das nach Versuchen von Scheele lichtempfindlich sein soll. Doch konnte bei unseren Versuchen eine Lichtempfindlichkeit des Goldchlorids überhaupt nicht festgestellt werden. Reines $AuCl_3$, aus ätherischer Lösung in dünner Schicht auf Glas niedergeschlagen, zeigte nach monatelangem Liegen am Tageslicht, teilweise im intensivsten Sonnenlicht und bei andauernder Bestrahlung mit einer Bogenlampe keinerlei Veränderung. Dagegen wurde eine Lösung von Goldchlorid in Kollodium schon nach verhältnismässig kurzer Zeit durch ausgeschiedenes fein verteiltes Gold schön violett verfärbt, allerdings auch im Dunkeln. In vielen Fällen war diese Anfärbung dichroitisch, wenn das Kollodium beim Eintrocknen Spannungen erhielt. Es ist klar, dass es unter diesen Umständen aussichtslos war, eine Belichtung mit polarisiertem Licht vorzunehmen.

Ebenfalls keinen Erfolg hatten die Versuche mit dem sehr lichtempfindlichen Thallochlorid. Diese scheiterten daran, dass auf keine Weise eine homogene Schicht zu erhalten war. Das aus Thallosulfat mit Salzsäure hergestellte Thallochlorid fällt zwar amorph aus, geht aber schnell in eine grobkristalline Form über; aus diesem Grunde ist es auch nicht möglich, eine homogene Emulsion in Gelatine oder Kollodium zu erhalten[1]. Auch Thallochlorid, das durch Behandeln von Thalliumspiegeln mit Salzsäure hergestellt wurde, erhielt bald grobkristallinisches Gefüge. (Durchsichtige Thalliumspiegel wurden erhalten durch elektrolytische Abscheidung von Thallium aus Thalliumsulfat, wobei als Kathode eine mit äusserst dünnem Platinüberzug versehene Glasplatte diente, hergestellt aus Glanzplatin der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt. Die Lösung war 1‰ stark, die Spannung betrug 12 Volt. Bei stärkerer Konzentration fällt das Thallium schwammig aus.)

Erfolg hatten nur die Versuche mit dem ebenfalls sehr lichtempfindlichen Cuprobromid. Verwendet wurden dünne Kupferbromürschichten, die durch Behandeln von Kupferspiegeln mit Bromwasser hergestellt wurden. Die Kupferspiegel wurden uns in sehr schöner gleichmässiger Ausführung von der Firma Auer zur Verfügung gestellt. Für die ersten qualitativen Versuche wurden selbst hergestellte Kupferspiegel benutzt, die auch den Effekt sehr deutlich zeigten. Diese wurden durch Erhitzen von ammoniakalischer Kupfersulfatlösung unter Zusatz von etwas konzentrierter Kalilauge und Hydrazinsulfat erhalten. Sie waren aber zu ungleichmässig, als dass sie zu Messzwecken dienen konnten. Die

[1] J. Hausmann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **40**, 125 (1904).

Bromierung wurde so lange vorgenommen, bis als Endprodukt ein in der Durchsicht gelbgrün aussehendes Gemenge von Kupfer und Kupferbromid zurückblieb. Bei vollständiger Durchbromierung wurde das Erscheinen des Effektes stark verzögert oder oft vollkommen verhindert. Es ist vorteilhaft, die Schichten vor der Belichtung durch Behauchen anzufeuchten, da das feuchte *CuBr* sich im Lichte leichter zersetzt. Im übrigen war die Ausführung der Versuche ganz analog den Silberversuchen, sowohl was Belichtungs- und Messapparatur als auch Vorzeichenbestimmung der Anisotropie betrifft.

Um den Vergleich zwischen den bindemittelfreien Schichten und den Emulsionsschichten genauer zu machen, wurden auch einige Messungen der optischen Anisotropie ausgeführt. Das Prinzip[1]) der bei der Messung benutzten Methode ist das folgende: Das vom Polarisatornicol kommende Licht durchsetzt zunächst das unter 45° zu seiner Schwingungsrichtung stehende Objekt. Die Verschiedenheit der beiden Komponenten, die durch den Dichroismus hervorgerufen wird, lässt sich durch Drehen des Polarisators ausgleichen. Der Winkel $\varDelta$, um den dabei der Polarisator gedreht werden muss, ist der gleiche, wie der, um den das Polarisatorlicht gedreht werden würde, wenn keine Doppelbrechung vorhanden wäre. Nach dem Lambertschen Gesetz ist die Intensität I, auf welche eine Intensität I_0 beim Durchgang durch eine Schicht von der Dicke d geschwächt wird, gegeben durch die Gleichung: $\log \frac{I_0}{I} = d \cdot a$, wobei a als dekadische Absorptionskonstante bezeichnet wird. Der Dichroismus, d. h. die Differenz der beiden Konstanten a für parallel und senkrecht zur Belichtungsrichtung schwingendes Licht ergibt sich zu

$$Di = a_p - a_s = \frac{1}{d} \cdot \log \frac{I_s}{I_p} = \frac{2}{d} \cdot \log \operatorname{tg} (45^\circ + \varDelta).$$

Durch die Drehung des Polarisators hat man erreicht, dass man nunmehr die Doppelbrechung messen kann, wie dies sonst ohne Dichroismus ähnlich der Braceschen Halbschattenmethode geschieht. Durch eine doppelbrechende Glimmerlamelle wurde das elliptische Licht zunächst in lineares verwandelt, dessen Schwingungsrichtung dann noch zu bestimmen war. Die Phasenverschiebung der beiden

[1]) Da das Verfahren genau das gleiche ist wie in der Arbeit von Zocher und Jacoby [Kolloidchem. Beihefte **24**, 365 (1927)], soll hier nur kurz das Prinzip skizziert und im übrigen auf die dort gegebenen Ausführungen (S. 393 ff.) verwiesen werden.

Komponenten des Lichts gegeneinander ergibt sich nach der Gleichung

$$\cos \delta = \frac{\cos 2\,(\varkappa + \varrho)}{\cos 2\,\varkappa},$$

wobei $\varkappa$ der Winkel ist, um den der Kompensator aus der zum Analysator parallelen Lage herausgedreht wurde, und ϱ der Winkel, um den dann der Analysator zu drehen war. Positiv war die Doppel-

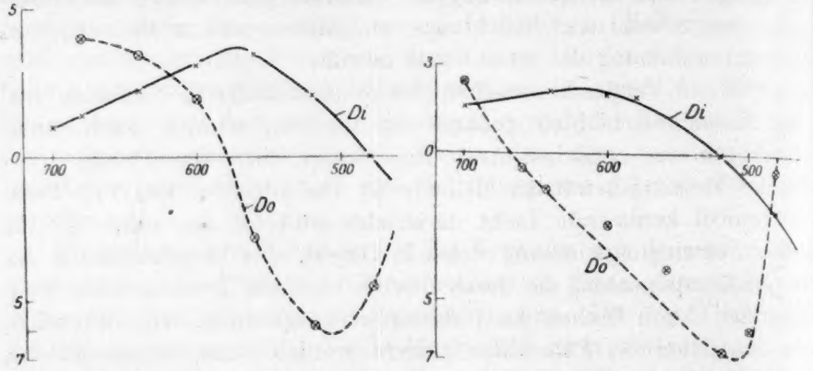


Fig. 2. Weigerteffekt im bindemittelfreien Photochlorid, weiss belichtet.

Fig. 3. Bindemittelfreies Photochlorid, grün belichtet.

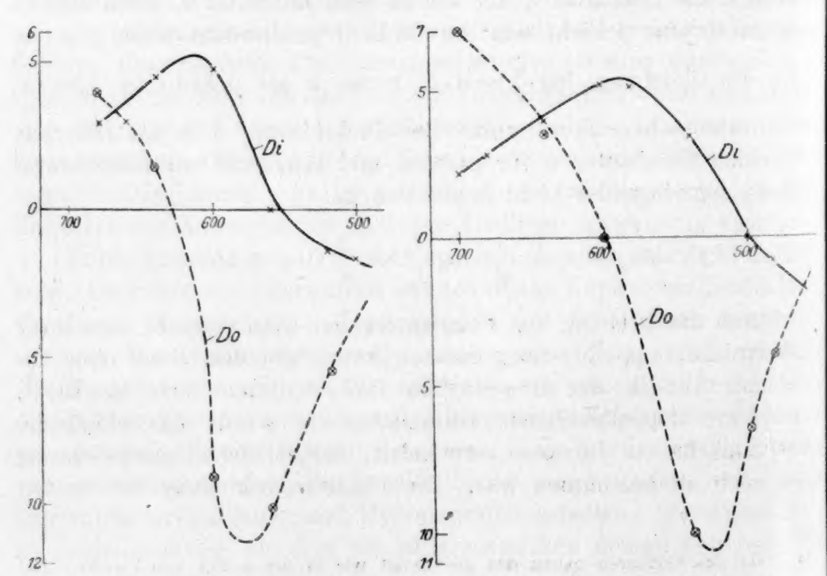


Fig. 4. Bindemittelfreies Photochlorid, rot belichtet.

Fig. 5. Photochlorid-Gelatine, weiss belichtet.

brechung, wenn die stärker gebrochene Schwingung des Glimmers beim Kompensieren von der Belichtungsrichtung fortgedreht werden musste. Der Absolutwert der Doppelbrechung, d. h. die Differenz der Brechungsindizes n_p und n_s ist dann

$$Do = n_p - n_s = \delta \frac{\lambda}{d},$$

wobei d wieder die Schichtdicke und λ die Vakuumwellenlänge des Lichts bedeutet. δ ist dabei die Anzahl Schwingungen Verzögerung, also der 360. Teil des in Graden ausgedrückten Wertes. Die folgenden Kurven (Fig. 2 bis 7) geben die Resultate wieder, welche bei der Messung des Dichroismus und der Doppelbrechung mit polarisiertem

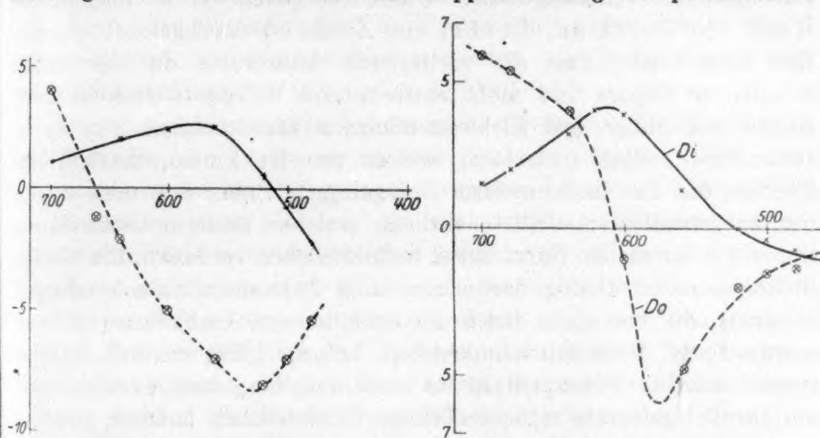


Fig. 6. Photochlorid-Gelatine, grün belichtet.

Fig. 7. Photochlorid-Gelatine, rot belichtet.

Lichte belichteter Schichten von bindemittelhaltigem (Emulsion) und bindemittelfreiem Chlorsilber erhalten wurden. Dabei ist als Dichroismus der Wert von $100 \cdot \log \operatorname{tg} (45^\circ + \varDelta)$, als Doppelbrechung $\delta \lambda$ eingetragen worden, weil die Schichtdicke nicht bekannt und für vorliegenden Vergleich unwesentlich war. λ wurde dabei in mμ angegeben.

Der Kurvenverlauf im einzelnen ist ziemlich kompliziert. Der Dichroismus wechselt sein Vorzeichen, so dass seine Kurve der Doppelbrechungskurve bei Farbstoffen mit einfachem Dichroismus ähnlich ist. Die Doppelbrechung verläuft so, wie man es auch bei einem Farbstoff mit Vorzeichenwechsel des Dichroismus erwarten würde. Sie hat in der Hauptsache das Vorzeichen des kurzwelligen Dichroismus.

Man sieht weiterhin, wie es ja auch der qualitative Befund schon einwandfrei beweist, dass die Doppelbrechung nicht nur dem Bindemittel

angehört. Die Kurven in der Emulsion zeigen sogar, dass die Doppelbrechung der Grössenordnung nach die gleiche ist wie in den bindemittelfreien Schichten. Allerdings ist nicht mit Sicherheit auszuschliessen, dass das Bindemittel an der Doppelbrechung überhaupt beteiligt ist. Dies liegt daran, dass wegen der grossen Variabilität der Silberanisotropie die gleiche Anisotropie überhaupt nicht zu erhalten ist. Dem Charakter nach ist diese Anisotropie die gleiche wie sonst bei anisotropem Silber (z. B. bei den Ambronnschen dichroitischen Faserfärbungen, in den kolloiden Lösungen im elektrischen oder im Magnetfeld oder an polierten Spiegeln — hergestellt durch Eintrocknen von Silbersolen verschiedener Teilchengrösse). Dieser Vergleich ist in eingehender Weise von Berkman, Boehm und Zocher[1]) durchgeführt worden. Man kann sagen, dass die vorliegende Anisotropie die des reinen anisotropen Silbers und nicht entsprechend Weigerts Ansicht Komplexen von Silber und Elektronenfängern zuzuschreiben ist. Es ist anzunehmen, dass auch hier, wie es von Berkman, Boehm und Zocher für das in Ramiefasern eingelagerte Silber bewiesen wurde, regulär kristallisiertes Silber vorliegt, welches seine optische Anisotropie der länglichen Form seiner Kolloidteilchen verdankt. Ein solcher Dichroismus ist analog der schon lange bekannten Stäbchendoppelbrechung, die vor allem durch die Arbeiten von Ambronn (vgl. Ambronn-Frey, Polarisationsmikroskop, Leipzig 1926) vielfach nachgewiesen wurde. Prinzipiell ist es auch möglich, dass es sich nicht um parallel gelagerte stäbchenförmige Silberteilchen handelt, sondern um in verschiedenen Richtungen verschieden dicht gepackte kugelförmige. Bei Belichtung mit verschiedenen Belichtungsarten erhält man verschiedene Kurven, und zwar verschiebt sich mit steigender Wellenlänge bei der Belichtung der Umkehrpunkt des Dichroismus nach längeren Wellen (Farbanpassung nach Weigert). Nach den früheren Erfahrungen[2]) bedeutet dies, dass der Dichroismus von um so gröberen Teilchen herrührt, je grösser die Wellenlänge bei der Belichtung ist. Es scheint, dass diese Variation bei den bindemittelfreien Schichten grösser ist. Vielleicht liegt dies auch an der geringen Lichtempfindlichkeit. Da die Spiegel nach obiger Methode sehr verschieden ausfallen, wird man kaum weitere Schlüsse ziehen können.

Wie kommt nun die Anisotropie durch die Belichtung in dem zunächst in der Gesamtheit isotropen Silber zustande? Dies könnte

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 83 (1926).
[2]) H. Zocher, Naturwiss. **13**, 1015 (1925).

dadurch geschehen, dass das Silber in der unbelichteten Photochloridschicht nur eine statistische Isotropie zeigt, d. h. dass seine Einzelteilchen wohl anisotrop sind, die Wirkung der nach allen möglichen Richtungen gelagerten anisotropen Elemente sich aber aufhebt. Die Wirkung des Lichts kann dann darin bestehen, dass nur diejenigen Teilchen zerstört werden, welche dieses Licht, dank ihres Dichroismus, stark absorbieren. Diese Zerstörung würde in dem sogenannten Herscheleffekt bestehen, d. h. in der Oxydation, in der Überführung von elementarem Silber in Silberion. Nach dem Befunde von Weigert[1]) ändert sich der Gehalt an reduziertem Silber während der Belichtung nur wenig. Es findet demnach nur ein Umbau des Silbers statt. Eine dem durch den Herscheleffekt oxydierten Silber äquivalente Menge muss also auch wieder abgeschieden werden, wie es bei der gewöhnlichen Lichtreaktion der Silbersalze der Fall ist.

Augenscheinlich werden jedoch nicht nur diejenigen Silberteilchen zum Verschwinden gebracht, welche das beleuchtende Licht stark absorbieren; denn bei Belichtung mit blauem Lichte wird schliesslich ein Zustand erreicht, bei dem die beleuchtende Schwingungsrichtung stärker absorbiert wird als die dazu senkrechte. Es besteht also die Tendenz, stets Teilchen zu bilden, bei denen im Rot die Absorption parallel zur Beleuchtungsrichtung schwächer ist. Nach den oben genannten Erfahrungen sind dies Teilchen, die mit ihrer Längsrichtung bzw. mit der Richtung der dichteren Packung senkrecht zur Beleuchtungsrichtung stehen. Es handelt sich hier also offenbar um eine formgebende Wirkung des Lichts. Möglicherweise erfolgt diese Formgebung durch einen Vorgang, wie er bereits früher beschrieben[2]) wurde. Das beleuchtende Licht wird nur Elektronen in der Richtung des elektrischen Vektors fortschleudern. Dadurch werden nur an dieser Seite liegende Atome in Ionen umgewandelt, was eine Abnahme des Teilchendurchmessers in nur einer Richtung zur Folge hat. Bei einem solchen Vorgang wird man, wenigstens anfänglich, die stärkste Wirkung bei den Teilchen zu erwarten haben, die die belichtende Wellenlänge am stärksten absorbieren. Nach den früheren Beobachtungen sind das diejenigen, welche dort ihren Umkehrpunkt des Dichroismus besitzen. Nach Weigerts Beobachtungen scheint dies tatsächlich der Fall zu sein. Bei einer Wirkung, wie zuerst betrachtet (s. oben), hätte man zunächst ein Maximum des Dichroismus in der Nähe der belichtenden

---

[1]) Kolloidzeitschr. **28**, 121 (1921).
[2]) Zocher, Naturwissensch. **13**, 1015 (1925).

Wellenlänge zu erwarten, wie es nach Weigerts Messungen bei den organischen Farbstoffen im Kollodium der Fall zu sein scheint. Bei längerer Belichtung werden die in grösster Anzahl vorhandenen Teilchen wirksam werden, d. h. der Umkehrpunkt muss sich nach dem Maximum der Gesamtabsorption verschieben.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode angegeben, wie man in bindemittelfreien Photochloridschichten einen starken Weigerteffekt erhalten kann. Dabei wurden auch an verschiedenen anderen lichtempfindlichen Systemen, z. B. Asphalt, Kaliumbichromat-Gelatine, Thallochlorid — Goldchlorid erwies sich als nicht lichtempfindlich — Versuche unternommen, bei denen aber keine spezifische Wirkung der polarisierten Strahlung zu erkennen war. Ein starker Effekt wurde nur noch mit *CuBr* erhalten.

2. Die Messungen an Silber ergaben, dass der Verlauf von Dichroismus und Doppelbrechung in den bindemittelfreien Schichten qualitativ derselbe wie auch sonst am anisotropen Silber und dem in den Emulsionen auch quantitativ sehr ähnlich ist. Der Verlauf der Doppelbrechung ist ungefähr der gleiche wie bei einem Farbstoff mit derselben Dichroismuskurve.

Über die Erzeugung optischer Aktivität durch zirkulares Licht.

Von

H. Zocher und K. Coper.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 12. 27.)

Viel früher als nach einer spezifischen Wirkung des linear polarisierten Lichtes hat man nach einer solchen des zirkular polarisierten gesucht. Das Ziel dieser Untersuchungen war die Erzeugung von optischer Aktivität. Dieses Ziel kann möglicherweise auf zwei verschiedenen Wegen erreicht werden: Entweder durch Erzeugung nur der einen Form einer asymmetrischen Molekülart oder durch Zerstörung nur der einen Form in einem razemischen Gemisch. Für die letztere Möglichkeit schien durch Cottons Nachweis[1]), dass die Absorption für rechtszirkulares Licht in alkalischer, *d*-weinsaurer Kupferlösung eine andere ist, als für linkszirkulares Licht, ein Weg gegeben. Aber bereits Cottons Versuche, durch Belichten alkalischer Kupferrazematlösung mit zirkular polarisiertem Licht, die dieses Licht stärker absorbierende Form stärker anzugreifen, schlugen fehl. Auch die später von Byk[2]) unternommenen Versuche ergaben keinen direkten Beweis für eine derartige Wirkung. In grösserem Massstabe hat Bredig[3]) derartige Versuche an verschiedenen Objekten wieder aufgenommen, aber ebenfalls mit negativem Erfolge. Wohl gelangen ihm relative asymmetrische Synthesen, d. h. solche bei denen asymmetrische Stoffe entstehen in Gegenwart asymmetrischer Katalysatoren[4]). Auch Weigert[5]) hat in seiner Arbeit über die spezifische Wirkung der polarisierten Strahlung den Einfluss zirkular polarisierten Lichtes auf Chlorsilberemulsionen untersucht. Er konnte aber nicht entscheiden, ob

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. **8**, 347 (1896).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 461 (1904).
[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie **36**, 456 (1923).
[4]) Bredig und Fajans, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 25 (1910).
[5]) Ann. d. Physik **63**, 686 (1920).

dadurch eine Änderung der optischen Drehung der Schicht eintritt, da die optische Aktivität der festen Gelatine zu inkonstant ist. Er glaubt aber, mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen zu können, dass das zirkular polarisierte Licht auf die lichtempfindlichen Systeme, die den Weigerteffekt zeigen, ebenso wirkt wie natürliches. Da jetzt aber in den in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Versuchen starke Effekte auch an gelatinefreien Schichten erhalten wurden, war es naheliegend, diese Versuche wieder aufzunehmen.

Die Chlorsilberschichten wurden so hergestellt, dass dünne versilberte Glasplatten (Objektträger) in eine Chloratmosphäre gebracht wurden und darin blieben, bis sie in der Durchsicht schwärzlichgrau aussahen. Dabei spielt die Herstellung der Silberplatten eine grosse Rolle. Spiegel, die nach verschiedenen bekannten Verfahren hergestellt wurden, gaben eine so feinteilige und lichtempfindliche Photochloridschicht, dass bei der Belichtung eine ganz geringe Abweichung von einer zirkularen Schwingung genügte, um einen starken linearen Weigerteffekt hervorzurufen, der den zirkularen vollkommen überdeckt und eine Messung unmöglich macht. Deshalb sei an dieser Stelle das Rezept beschrieben, nach dem die Silberspiegel hergestellt werden: Zu einer etwa 30%igen Silbernitratlösung wird eine gesättigte Seignettesalzlösung zugegeben, so dass ein dicker Brei von Silbertartrat entsteht. Dieser Brei wird filtriert und mehrere Male mit Wasser ausgewaschen, dann mit etwa der drei- bis vierfachen Menge seines Volumens in einer Lösung von gleichen Teilen Alkohol und Wasser aufgeschlemmt und so lange mit 10%igem Ammoniak versetzt, bis sich der Niederschlag grade löst (Überschuss ist zu vermeiden). Diese Lösung wird auf Objektträger ausgegossen, die genau wagerecht gelegt werden. Nach etwa 2 Stunden hat sich genügend Silber ausgeschieden; der Rest der Lösung wird mit Wasser abgespült und der Spiegel nach gründlichem Auswaschen im Luftstrom getrocknet. Die auf diese Art gewonnenen Spiegel haben zwar den Nachteil, dass sie nicht sonderlich gleichmässig, aber doch nach der Chlorierung nicht so lichtempfindlich wie die auf andere Art bereiteten sind, so dass sie die während der Messung notwendige kurze Belichtung mit linearem Licht ohne Schaden aushalten.

Das zirkular polarisierte Licht wurde folgendermassen erhalten: Das von einer Bogenlampe kommende Licht wird durch ein Nicolsches Prisma linear polarisiert, dann durch ein Fresnelsches Parallelepiped geschickt. Die Einstellung des Parallelepipedes auf zirkular polarisiertes Licht wird so vorgenommen, dass die Schwingungsrich-

tung des aus dem Polarisatornicol heraustretenden Lichtes zunächst genau senkrecht oder parallel zur Einfallsebene des Epipedes gestellt wird. In diesem Falle hat man lineares Licht, was sich leicht mit Hilfe des im vorhergehenden Teile beschriebenen Elliptizitätshalbschattens nachweisen lässt. Dann dreht man das Epiped genau um 45°. Jetzt ist das aus dem Epiped austretende Licht zirkular polarisiert. Die Zirkularpolarisation kommt dadurch zustande, dass die senkrecht zur Einfallsebene des Epipedes schwingende Komponente gegenüber der parallel zu ihr schwingenden durch zweimalige Totalreflexion um $2 \cdot \frac{1}{8} = \frac{1}{4}$ Wellenlänge verzögert wird. Dreht man die Polarisatorschwingungsrichtung aus der zur Einfallsebene parallelen Lage (von der dem Strahle entgegengesetzten Richtung aus gesehen) im Uhrzeigersinne um 45°, so erhält man rechtszirkulares Licht (*R*-Licht), dreht man entgegengesetzt, erhält man linkszirkulares (*L*-Licht). (Bei Rechtslicht rotiert der Vektor, der die Lichterregung in irgendeinem Punkte des Strahlenganges angibt, im Uhrzeigersinne, wenn man dem Strahl entgegensieht. Die Vektoren, die in irgendeinem Moment die Lichterregung in allen Punkten des Strahles angeben, bilden dabei eine Rechtsschraubenfläche.)

Bei den meisten von anderen Autoren in dieser Richtung angestellten Versuchen wurden zur Zirkularpolarisierung des Lichtes Viertelundulationsblättchen verwendet, die unter 45° zur Polarisatorschwingungsrichtung eingeschaltet wurden. Das Fresnelsche Epiped hat aber den Vorzug, dass die Abweichung von einer genauen zirkularen Schwingung für alle Wellenlängen äusserst minimal ist. Zur Belichtung diente die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Apparatur. Auf den Drehtisch wurde das Fresnelsche Epiped gesetzt.

Lässt man nun auf diesem Wege erhaltenes *R*-Licht durch eine nach der genannten Vorschrift hergestellte Photochloridschicht eine Zeitlang hindurchgehen, so ist sowohl Absorption als auch Brechung für *R*-Licht eine andere als für *L*-Licht. Dies erkennt man daran, dass sowohl der Elliptizitäts- als auch der Drehungshalbschatten mit der Schicht zwischen gekreuzten Nicols (natürlich ohne Fresnel!) nicht mehr gleiche Helligkeit zeigen. Betrachtet man z. B. im roten Licht, und war der Elliptizitätshalbschatten so gestellt, dass in der vom Glimmer bedeckten Gesichtsfeldhälfte die Polarisatorschwingung in *d*-elliptisches umgewandelt wurde, so erscheint bei Einschaltung des Präparates der Glimmer heller, d. h. auch das Präparat erzeugt eine Rechtselliptizität. Da dies von der Stellung des Präparates unabhängig

ist, kann diese Elliptizität nicht durch eine lineare Doppelbrechung, sondern nur durch einen zirkularen Dichroismus hervorgerufen sein, und zwar wird im vorliegenden Falle die R-Komponente der Polarisatorschwingung besser hindurchgelassen. Verwendet man bei der Beobachtung blaues Licht, so ist das Vorzeichen des zirkularen Dichroismus entgegengesetzt. Der Vorzeichenwechsel findet im Blaugrün statt. Bei der Verwendung von weissem Licht bei der Beobachtung erscheint der Glimmer rot und das Glas hellgrün.

Betrachtet man das Präparat im roten Lichte mit dem Drehungshalbschatten zwischen gekreuzten Nicols, so erscheint der Rechtsquarz dunkler (unabhängig von der Stellung des Präparates zur Polarisatorschwingung), was eine Linksdrehung des Präparates anzeigt. Eine solche Linksdrehung kommt aber dadurch zustande, dass die Brechung für Rechtslicht stärker ist. Dies ist im grössten Teile des sichtbaren Spektrums der Fall, so dass im weissen Lichte der Rechtsquarz dunkelblau-grün, der Linksquarz hellrot erscheint. Man kann also sagen, dass genau wie bei Belichtung mit linear polarisiertem Lichte die Absorption für die Belichtungsschwingung im langwelligen schwächer und im kurzwelligen stärker geworden ist, als für die bei der Belichtung ausgeschlossene Schwingungsform, während die Brechung im grössten Teil des Spektrums für die Belichtungsschwingungsform die stärkere ist. Wird die Belichtung nicht mit weissem, sondern mit rotem Lichte vorgenommen, so findet der Vorzeichenwechsel des zirkularen Dichroismus im Rotgelb statt. Genau wie beim Weigerteffekt macht sich auch hier eine Farbenanpassung durch Verschiebung des Dichroismusnullpunktes nach der Belichtungsfarbe hin bemerkbar.

Die Messung des zirkularen Dichroismus und der zirkularen Doppelbrechung erfolgte durch die Bestimmung der durch sie bewirkten Elliptizität und Drehung linearen Lichtes. Zunächst wurde die Drehung wiederum einfach mit Hilfe des Drehungshalbschattens gemessen. Die zirkulare Doppelbrechung $Do_z = n_r - n_l$ ist $2\alpha \frac{l}{d}$ wenn α der Winkel ist, um den die Schwingungsrichtung des Lichtes (und somit der Polarisator bei der Messung) gedreht wurde. Auch die Elliptizität wurde, wie in der vorangehenden Abhandlung, durch Umwandlung des elliptischen Lichtes mit Hilfe eines Glimmerblättchens in eine lineare Schwingung und Feststellung der Schwingungsrichtung der letzteren gemessen. Die Formel zu ihrer Berechnung leitet man in einfacher Weise durch die Poincarésche Kugeldarstellung ab. Analog der in der vorhergehenden Arbeit gegebenen

Formel folgt für den Winkel δ, mit dessen Hilfe sich das Achsenverhältnis der kleinen (b) zur grossen (a) Ellipsenachse nach der Formel $\frac{b}{a} = \operatorname{tg}\frac{\delta}{2}$ berechnet, auch hier $\cos\delta = \frac{\cos 2(\varkappa + \varrho)}{\cos 2\varkappa}$. Dabei sind $\varkappa$ und ϱ wieder die Winkel, um die Kompensator und Analysator gedreht werden mussten. Die grosse und die kleine Ellipsenachse sind aber die Summe und Differenz der Amplituden ($= \sqrt{\text{Intensität}}$), auf die die rechts- bzw. linkszirkularen Komponenten des in die Schicht eintretenden linearen Lichtes herabgemindert werden. Sind a_r und a_l die in der vorangehenden Arbeit S. 307 definierten Absorptionskonstanten für rechts- und linkszirkulares Licht, so werden die Amplituden um die Faktoren $10^{-a_r\frac{d}{2}}$ und $10^{-a_l\frac{d}{2}}$ geschwächt, also

$$\operatorname{tg}\frac{\delta}{2} = \frac{10^{-a_r\frac{d}{2}} - 10^{-a_l\frac{d}{2}}}{10^{-a_r\frac{d}{2}} + 10^{-a_l\frac{d}{2}}} = \frac{1 - 10^{(a_r - a_l)\frac{d}{2}}}{1 + 10^{(a_r - a_l)\frac{d}{2}}}.$$

Bezeichnet man als zirkularen Dichroismus $Di_z = a_r - a_l$, so gilt für diese Grösse:

$$Di_z = \frac{2}{d}\log\frac{1 + \operatorname{tg}\frac{\delta}{2}}{1 - \operatorname{tg}\frac{\delta}{2}} = \frac{2}{d}\log\operatorname{tg}\left(45^\circ + \frac{\delta}{2}\right).$$

Die Messungen wurden durch grosse Teile des Spektrums hindurch ausgeführt, solange wegen der Helligkeitsabnahme überhaupt noch ein Unterschied zu sehen war. Praktisch wird die Messung so ausgeführt, dass erst sämtliche Drehungswinkel, dann sämtliche Kompensatordrehungen mit den dazugehörigen resultierenden Schwingungsrichtungen gemessen wurden. Bestimmt wurden immer die Drehungen von 40 zu 40 mμ. Waren zwischen diesen Bereichen grössere Winkeldifferenzen, so wurden auch Messungen in kleineren Intervallen ausgeführt. In den beifolgenden Kurven (Fig. 1 und 2) ist für die zirkulare Doppelbrechung der Drehungswinkel α, für den zirkularen Dichroismus $100\log\operatorname{tg}\left(45^\circ + \frac{\delta}{2}\right)$ eingetragen. Um einen Überblick über die Grössenordnung der spezifischen Drehung zu erhalten, wurde die Dicke der Schicht bei den bindemittelfreien Schichten aus der Interferenzfarbe bei der Reflexion von natürlichem Licht geschätzt. Da die Farbe Blau zweiter Ordnung war, kann man sagen, dass die Schichtdicke etwa $^3/_4$ Lichtwellenlängen betrug, d. h. also etwa 0·25 μ. Daraus

berechnet sich für die rot belichtete Schicht die spezifische Drehung im Rot zu etwa 800° und im Gelb zu 1200° pro Millimeter Schichtdicke, d. h. also 60 mal so viel wie Quarz. Wegen der starken Veränderlichkeit der optischen Eigenschaften des aktiven Silbers kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass der Träger der optischen Aktivität das kolloide Silber ist, ebenso wie beim Weigerteffekt am Photochlorid der Träger der Anisotropie. Diese Silberteilchen mit verschiedener Lage des zirkularen Dichroismusumkehrpunktes dürften enantiomorphe (etwa spiralige) Anordnungen von Silberatomen mit verschiedenen Dimensionen sein. Diese Annahme scheint um so mehr berechtigt, als es **Lindman**[1]) gelungen ist, die Drehung der Schwingungsrichtung **Hertz**scher Wellen durch spiralförmige Anordnung von Metallkugeln zu bewirken. Die Symmetrie der Photochloridschichten ist tatsächlich die von Spiralen, denn die Drehung ist unabhängig davon, ob das Licht bei der Beobachtung dieselbe oder die entgegengesetzte Fortpflanzungsrichtung hat wie bei der Belichtung. Über die Entstehung kann man vorläufig noch nichts Genaues sagen. Wahrscheinlich findet hier ebenso wie beim Weigerteffekt eine Umformung der Teilchen, bzw. ihrer Aggregate, statt.

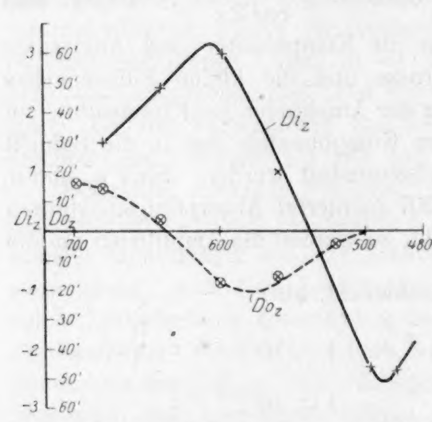


Fig. 1. Zirkularer Dichroismus und optische Aktivität in Photochlorid nach Belichtung mit weissem zirkularem Licht.

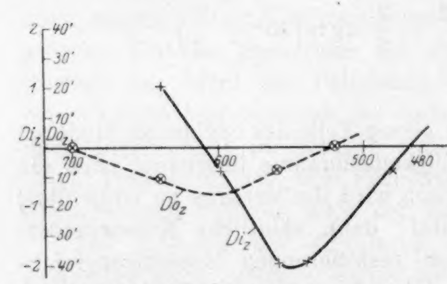


Fig. 2. Zirkularer Dichroismus und optische Aktivität in Photochlorid nach Belichtung mit rotem zirkularem Lichte.

[1]) Ann. d. Physik (4) **74**, 569 (1924).

Zusammenfassung.

1. Nach einem Überblick über die geschichtliche Entwicklung von der Frage nach einer spezifischen Wirkung zirkular polarisierten Lichtes wurde die genaue Beschreibung eines Verfahrens gegeben, durch Belichten von Photochlorid mit zirkular polarisiertem Lichte Silber herzustellen, welches gleichzeitig zirkularen Dichroismus und zirkulare Doppelbrechung, d. h. also optische Aktivität zeigt.

2. Es wurde die Methode angegeben, nach der der zirkulare Dichroismus und die zirkulare Doppelbrechung solcher Schichten gemessen wurde. Die Kurven, welche die Abhängigkeit der beiden Arten von optischer Asymmetrie von der Frequenz des Lichtes wiedergegeben, sind genau analog denen für die lineare Anisotropie beim Weigerteffekt in Photochlorid. Auch die Farbanpassung an die bei der Belichtung verwendete Wellenlänge ist zu beobachten.

Die für die vorstehenden drei Arbeiten benötigten apparativen Hilfsmittel wurden grossenteils von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt. Es sei ihr auch an dieser Stelle bestens dafür gedankt.

Bücherschau.

Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben von Arnold Eucken und Rudolf Suhrmann. XII + 240 Seiten mit 103 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. Preis geh. M. 13.—, geb. M. 14.—.

Dieses Buch stellt ein ausgezeichnetes Programm für die Durchführung der physikalisch-chemischen Ausbildung dar. Der erste Abschnitt behandelt die Messmethoden, der zweite ihre Anwendung auf die physikalisch-chemische Analyse, der dritte die Bestimmung von Konstanten. Diese Anordnung bringt es naturgemäss mit sich, dass verschiedene Methoden dem Übenden mehrfach entgegentreten. Ein Anhang enthält eine Auswahl von grösseren, sogenannten Literaturaufgaben.

Die Auswahl der Versuche entspricht weitgehend den Anforderungen der modernen physikalischen Chemie. Ihre Zahl ist so gross, dass bei dem gegenwärtigen Studiengang sogar von Physikochemikern, wie die Verfasser selbst zugeben, nur 50—70% ausgeführt werden können. Dieser Umstand ergibt natürlich die Möglichkeit, die Aufgaben für die Übenden nach ihren Fähigkeiten und nach den äusseren Umständen und Arbeitsbedingungen des Laboratoriums auswählen zu können. Zu dem Zweck einer grösseren Abwechslungsmöglichkeit sind offenbar auch die schwierigeren Versuche mit angeführt, die zum Teil hier zum ersten Male im Rahmen einer Anleitung zum physikalisch-chemischen Praktikum erscheinen, wie beispielsweise das Schwärzungsgesetz photographischer Platten, die Bestimmung des elektrischen Elementarquantums bzw. der Loschmidtschen Zahl nach Millikan, ferner des Verhältnisses e/m durch Krümmung der Kathodenstrahlen und Arbeiten mit einer Alkaliphotozelle. Auch der Gebrauch der Verstärkerröhre, die heute oft ein wertvolles experimentelles Hilfsmittel auch des Physikochemikers ist, dürfte bisher kaum jedem Chemiestudierenden geläufig gewesen sein. Er lernt durch die Aufgabe, ihre Charakteristik zu bestimmen, das Wesen ihrer Wirksamkeit kennen. In Anbetracht der immer häufigeren Anwendung von Hochvakuum in der Chemie wäre eine über die blosse Erwähnung hinausgehende Einführung in den Gebrauch der Hochvakuumpumpen sehr zu begrüssen.

Die Versuchsanleitungen haben sich aus einem Praktikum herausgebildet; sie zeichnen sich daher durch eine klare Gliederung in Theorie, Apparaturbeschreibung und Messanleitung aus. Andererseits setzen sie auch, ihrer Entstehung entsprechend, eine persönliche Anleitung voraus, die all die kleinen technischen und apparativen Schwierigkeiten meistern hilft, die jeden Experimentator, insbesondere aber den Anfänger plagen. Wer diesen persönlichen Unterricht nicht geniesst, der findet am Anfang des Buches ein Verzeichnis der in Frage kommenden Lehr- und Hilfsbücher, auf die im Text sehr oft verwiesen wird. *H. Sachse.*